

# Donoreigenschaften elektronisch variiertes *N*-Heterocyclischer Carbene

Vom Fachbereich Chemie  
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigte  
Dissertation

eingereicht von

Dipl.-Ing. Steffen Leuthäuser  
aus Groß-Gerau

Referent:	Prof. Dr. H. Plenio
Korreferent:	Prof. Dr. B. Schmidt
Tag der Einreichung:	05.11.07
Tag der mündlichen Prüfung:	17.12.07

Darmstadt 2007

**D17**



---

Die vorliegende Arbeit wurde am Eduard-Zintl-Institut für Anorganische und Physikalische Chemie der Technischen Universität Darmstadt unter der Leitung von Prof. Dr. H. Plenio in der Zeit von November 2003 bis November 2007 erstellt.

Teile dieser Arbeit sind bereits veröffentlicht oder zur Veröffentlichung eingereicht:

S. Leuthäuser, D. Schwarz, H. Plenio, „*Tuning the Electronic Properties of N-Heterocyclic Carbenes*“, *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 7195.

S. Leuthäuser, C. M. Thiele, V. Schmidts, H. Plenio, „*Pi-Face Donor Properties of N-Heterocyclic Carbenes in Grubbs II complexes*“, zur Veröffentlichung eingereicht.



---

## Danksagung

---

Herrn Prof. Dr. H. Plenio danke ich für das Überlassen des spannenden Themas dieser Arbeit, das Fördern und Fordern und die ausgesprochen kompetente Betreuung.

Mein Dank gilt auch allen aktuellen und ehemaligen Laborkollegen: Dr. Marcus Süßner, Dr. Markus an der Heiden, Dr. Axel Köllhofer, Dr. Jens Hillerich, Dipl.-Ing. Christoph Fleckenstein, Dipl.-Ing. Tamara Schmidt, Dipl.-Ing. Dirk Schoeps, Dipl.-Ing. Tim Vorfalt, Dipl.-Ing. Holger Weyhardt, Dipl.-Ing. Thomas Pullmann, M. Sc. Sutapa Roy, Daniela Schwarz, Doreen Kluin und Sabine Flach. Vielen Dank für das angenehme Arbeitsklima.

Ein besonderer Dank geht an Frau Ellen Pfeiffer für ihre Fröhlichkeit und ihre Hilfsbereitschaft, die sie zur guten Seele des Arbeitskreises machen.

Bei Frau Dr. Christina Thiele möchte ich mich für die gute Kooperation und, ebenso wie bei Frau Jana Wendlig und Frau Anette Przewosnik, für die zahllosen NMR-Messungen bedanken.

Auch möchte ich mich bei jenen bedanken, die mein Leben außerhalb der Universität bereichern: Bei meinen Eltern für ihre fortwährende Unterstützung und bei meinen Freunden für die Ablenkungen und die vielen Stunden der Heiterkeit.

---

---

## Inhaltsverzeichnis

---

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	S. 001
<b>1.1</b>	<b>Die Olefinmetathese</b>	S. 001
<b>1.2</b>	<b>Katalysatoren für die Olefinmetathese</b>	S. 004
<b>1.3</b>	<b>Mechanismus der Olefinmetathese</b>	S. 006
<b>1.4</b>	<b>N-Heterocyclische Carbene</b>	S. 008
1.4.1	Allgemeines zu N-Heterocyclischen Carbenen	S. 008
1.4.2	Donorverhalten N-Heterocyclischer Carbene	S. 009
<b>1.5</b>	<b>Vorarbeiten zu dieser Arbeit</b>	S. 013
1.5.1	Elektrochemische Untersuchungen an Ruthenium-NHC-Komplexen	S. 013
1.5.2	Untersuchungen zu $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen in Grubbs-II-Komplexen	S. 014
<b>2</b>	<b>Aufgabenstellung</b>	S. 016
<b>3</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	S. 018
<b>3.1</b>	<b>Imidazolium- / Imidazoliniumsalze</b>	S. 018
3.1.1	Synthesen neuer Aniline	S. 019
3.1.2	Synthesen der Diimine	S. 021
3.1.3	Synthesen der Imidazoliumchloride	S. 023
3.1.4	Synthesen symmetrischer Diamine	S. 023
3.1.5	Synthesen unsymmetrischer Diamine	S. 024
3.1.6	Synthesen der Imidazoliniumchloride	S. 025
3.1.7	Oxidation der schwefelhaltigen Azoliumsalze	S. 026
3.1.8	Direkte Nitrierung der Azoliumsalze	S. 027
<b>3.2</b>	<b>Iridium-NHC-Komplexe</b>	S. 028
3.2.1	Synthese $[\text{IrCl}(\text{NHC})(\text{COD})]$	S. 029
3.2.2	Synthese $[\text{IrCl}(\text{NHC})(\text{CO})_2]$	S. 030
3.2.3	Diskussion der experimentellen Daten der Iridiumkomplexe	S. 031
3.2.3.1	IR-Spektroskopie	S. 031
3.2.3.2	Cyclovoltammetrie	S. 035
3.2.3.3	Einkristallstrukturanalysen	S. 039
3.2.3.4	Schlussfolgerungen	S. 040
<b>3.3</b>	<b>Ruthenium Komplexe (Grubbs-II-Typ)</b>	S. 042
3.3.1	Synthese Grubbs-II-Komplexe	S. 043
3.3.2	UV/VIS-Spektroskopie Grubbs-II-Komplexe	S. 046
3.3.3	Elektrochemie der Grubbs-II-Komplexe	S. 047
3.3.4	Untersuchungen zur katalytischen Aktivität	S. 051
3.3.5	NMR-Untersuchungen	S. 056
3.3.5.1	Bestimmung Rotationsbarriere $k_3$	S. 056
3.3.5.2	NMR-Untersuchungen an unsymmetrisch substituierten Komplexen	S. 059
3.3.5.3	Bestimmung Rotationsbarrieren $k_1$ und $k_2$	S. 061

---

3.3.5.4	<i>meta</i> -substituierte Komplexe	S. 068
3.3.5.5	Einfluss von R auf NMR-Daten	S. 070
3.3.6	Einkristallstrukturanalysen	S. 072
3.3.7	Diskussion der Ergebnisse	S. 073
<b>3.4</b>	<b>Synthese einer Ruthenium(III)-Verbindung</b>	S. 078
<b>3.5</b>	<b><i>Hoveyda</i>-Komplexe</b>	S. 080
3.5.1	Synthese	S. 080
3.5.2	<i>Hoveyda</i> -Komplexe mit unsymmetrisch substituierten Liganden	S. 081
3.5.3	Katalyseeigenschaften der <i>Hoveyda</i> -Komplexe	S. 082
3.5.4	Cyclovoltammetrie	S. 084

<b>4</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	S. 086
----------	-------------------------------------	--------

<b>5</b>	<b>Experimental Part</b>	S. 093
<b>5.1</b>	<b>General Considerations</b>	S. 093
<b>5.2</b>	<b>Synthesis of Imidazolium- / Imidazolinium Chlorides</b>	S. 095
5.2.1	Synthesis of new Anilines	S. 095
5.2.2	Synthesis of Diimines	S. 099
5.2.3	Synthesis of Imidazolium Chlorides	S. 103
5.2.4	Synthesis of symmetrical Diamines	S. 110
5.2.5	Synthesis of unsymmetrical Diamines	S. 114
5.2.6	Synthesis of Imidazolinium Chlorides	S. 117
<b>5.3</b>	<b>Synthesis of Iridium Complexes</b>	S. 126
5.3.1	Synthesis of Iridium Cyclooctadiene Complexes	S. 126
5.3.2	Synthesis of Iridium Carbonyl Complexes	S. 133
<b>5.4</b>	<b>Synthesis of Ruthenium Complexes</b>	S. 137
5.4.1	<i>Grubbs 2<sup>nd</sup></i> Generation type Catalysts	S. 137
5.4.2	<i>Hoveyda</i> type Catalysts	S. 152
5.4.3	Ruthenium-(III)-Complex <b>63</b>	S. 155
<b>5.5</b>	<b>Performance of Olefin Metathesis Reactions</b>	S. 156
5.5.1	RCM	S. 156
5.5.2	CM	S. 157
5.5.3	ROMP	S. 157
<b>5.6</b>	<b>Oxidation and Reduction of <b>51n</b></b>	S. 158

<b>6</b>	<b>Anhang</b>	S. 159
<b>6.1</b>	<b>Cyclovoltammogramme Iridiumkomplexe</b>	S. 159
<b>6.2</b>	<b>Cyclovoltammogramme und Square Wave Voltammogramme <i>Grubbs</i>-II-Komplexe</b>	S. 161
<b>6.3</b>	<b>Cyclovoltammogramme <i>Hoveyda</i>-Komplexe</b>	S. 164

---

## Abkürzungsverzeichnis

---

A	Absorption	NOE	Nuclear Overhauser Effect
Ac	Acetyl	NOESY	Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy
ADMET	Acyclische Metathese	Ph	Phenyl
allg.	allgemein	ppm	parts per million
Ar	Aryl	<sup>1</sup> Pr	iso-Propyl
arom.	aromatic	q	quartet
Bu	Butyl	R	universelle Gaskonstante
<sup>t</sup> Bu	tert-Butyl	RCM	Ringschlussmetathese
bs	broad signal	R <sub>F</sub>	Retentionsfaktor
bzw.	beziehungsweise	ROESY	Rotating Frame Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy
ca.	circa	ROM	Rinöffnende Metathese
CM	Kreuzmetathese	ROMP	Ringöffnende Metathese Polymerisation
COD	Cyclooctadien	RT	Raumtemperatur
CV	Cyclovoltammetrie	s	singlet
Cy	Cyclohexyl	sep	septet
d	doublet	SIMes	<i>N,N'</i> -Bis(2,4,6-trimethylphenyl)-imidazolinylden
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid	SIXyl	<i>N,N'</i> -Bis(2,6-dimethylphenyl)-imidazolinylden
E	Redoxpotential	SQWV	Square Wave Voltammetrie
E <sub>1/2</sub>	Halbstufenpotential	ΔS <sup>‡</sup>	Aktivierungsentropie
EDG	electron donating group	T	Temperatur
eq	Äquivalente	t	triplet
Et	Ethyl	TEP	Tolman Electronic Parameter
EWG	electron withdrawing group	THF	Tetrahydrofuran
ΔE	Differenz Oxidations- / Reduktionswelle	TLC	Thin Layer Chromatography
Fc	Ferrocen	unges.	ungesättigt
GC	Gaschromatographie	UV	ultraviolett
ges.	gesättigt	VIS	visible
ΔG <sup>‡</sup>	freie Aktivierungsenthalpie	vs.	versus
h	Plancksches Wirkungsquantum	w	Linienbreite
ΔH <sup>‡</sup>	Aktivierungsenthalpie	wt%	weight percent
IMes	<i>N,N'</i> -Bis(2,4,6-trimethylphenyl)-imidazolinylden	z. B.	zum Beispiel
IR	Infrarot	ε	molarer Extinktionskoeffizient
IXyl	<i>N,N'</i> -Bis(2,6-dimethylphenyl)-imidazolinylden	λ	Wellenlänge
J	Kopplungskonstante	ν	Wellenzahl
k	Geschwindigkeitskonstante	σ	Hammett-Parameter
k <sub>Boltzmann</sub>	Boltzmann-Konstante		
L	Ligand		
m	multiplet		
Me	Methyl		
NHC	<i>N</i> -Heterocyclisches Carben		
NMR	Nuclear Magnetic Resonance		

---



## 1 Einleitung

### 1.1 Die Olefinmetathese

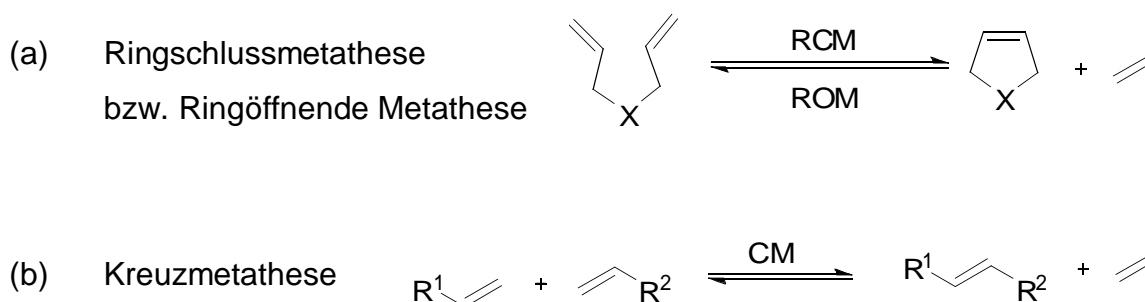
In der organischen Synthesechemie nehmen übergangsmetallvermittelte C-C Verknüpfungsreaktionen einen hohen Stellenwert ein.<sup>1</sup> Eine besondere Rolle kommt hierbei der Olefinmetathese zu. Sie hat sich in den letzten Jahren zu einem ausgesprochen hilfreichen Werkzeug in vielen Bereichen der Chemie wie z.B. der Naturstoffsynthese oder der Polymerchemie entwickelt.<sup>2,3</sup> Die Aufklärung des Mechanismus bzw. die Entwicklung aktiver Katalysatoren für die Olefinmetathese wurden im Jahr 2005 mit dem Nobelpreis gewürdigt.<sup>4,5,6</sup>

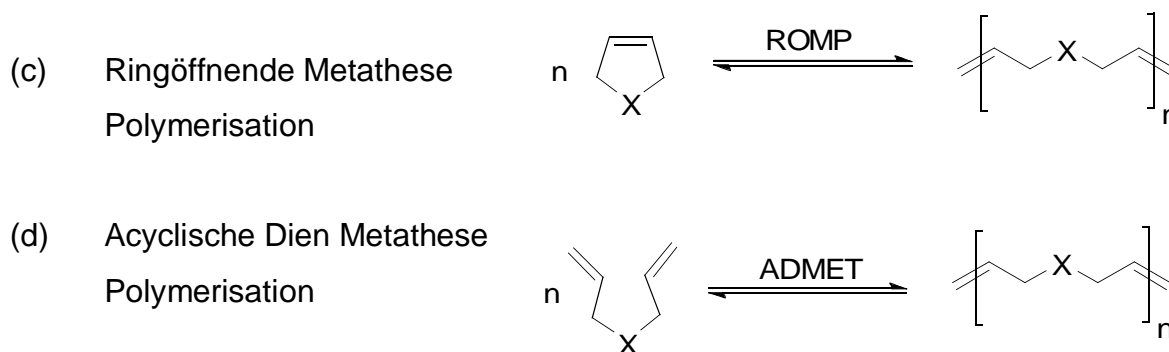
Der Begriff Metathese beschreibt im Allgemeinen einen Austausch von Molekülfragmenten.<sup>7</sup> In der Olefinmetathese werden, wie in **Schema 1.1** gezeigt, Alkylidengruppen wechselseitig ausgetauscht, so dass neue Olefine gebildet werden.



**Schema 1.1:** Allgemeines Schema der Olefinmetathese.

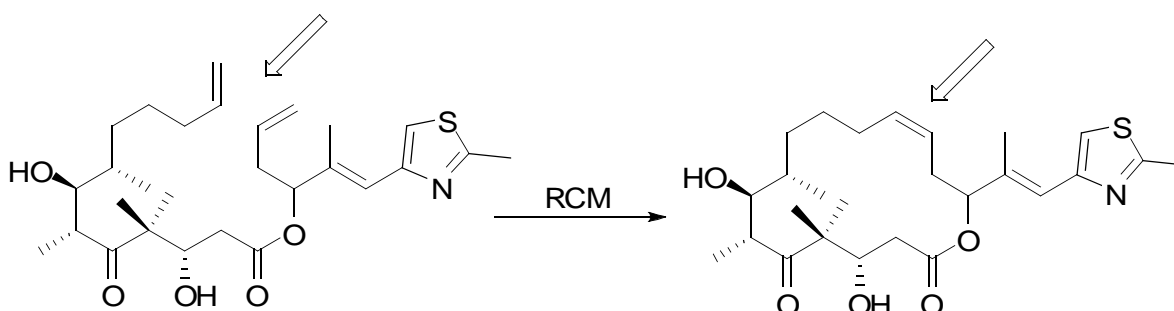
Abhängig von der Art der eingesetzten Olefine unterscheidet man verschiedene Typen der Olefinmetathese:<sup>8</sup>





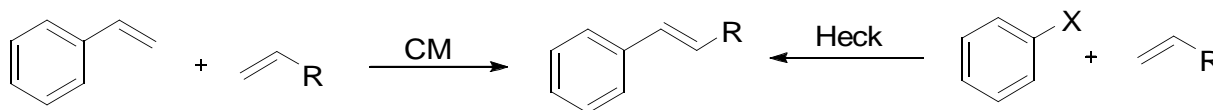
**Abbildung 1.1:** Übersicht der verschiedenen Arten der Olefinmetathese.

Die in **Abbildung 1.1** aufgeführte (a) Ringschlussmetathese (RCM) stellt eine intramolekulare Reaktion dar, bei der Carbo- oder Heterocyclen auf einfache Weise dargestellt werden können. Besondere Anwendung findet die RCM in der Naturstoffsynthese von Makrocyclen. Als Beispiel sei die Ringschlussreaktion in der Totalsynthese von Epothilon A nach *Nicolaou* genannt (**Abbildung 1.2**).<sup>9</sup>



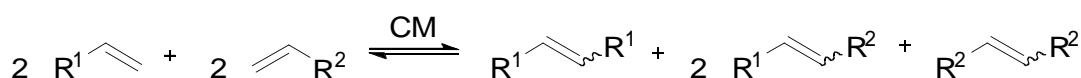
**Abbildung 1.2:** RCM in der Totalsynthese von Epothilon A.

Die Umkehrung der Reaktion wird als Ringöffnende Metathese (ROM) bezeichnet. Unter der (b) Kreuzmetathese (CM) versteht man die intermolekulare Reaktion zweier Olefine.<sup>10,11</sup> Sie kann z.B. als Alternative zur *Heck*-Kupplung, einer palladiumkatalysierten Kreuzkupplungsreaktionen zwischen Halogenaromaten und terminalen Olefinen, eingesetzt werden.<sup>12</sup>



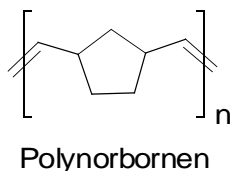
**Abbildung 1.3:** CM als Alternative zur *Heck*-Reaktion; X = Cl, Br, I.

Problematisch bei der CM ist die Selektivität der Reaktion. So ist sowohl eine statistische Produktverteilung aus Kreuzprodukt und Homokupplungsprodukten, als auch eine *E/Z*-Isomerie zu erwarten.



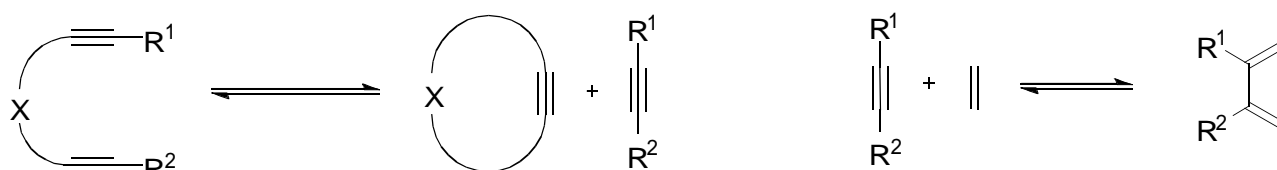
**Abbildung 1.4:** Selektivität in der CM.

Die Polymerisation eines cyclischen Monomer wird als (c) Ringöffnende Metathese Polymerisation (ROMP), die eines acyclischen Monomer als (d) Acyclische Dien Metathese Polymerisation (ADMET) bezeichnet. Insbesondere durch ROMP dargestellte



Polymere besitzen ein breites Anwendungsfeld und werden großtechnisch hergestellt. Als Beispiel hierfür ist Polynorbornen zu nennen, ein poröses Material, welches unter dem Handelsnamen Norsorex® als Öl-Absorbens bzw. zur Schall- und Stoßdämpfung Anwendung findet.<sup>13</sup>

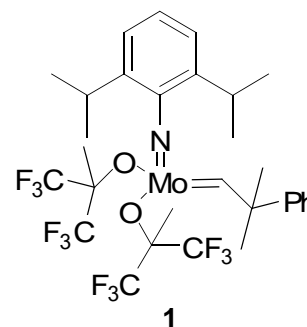
Des Weiteren kann eine Metathese von Acetylenen durchgeführt werden, wie von *Fürstner* am Beispiel der Ringschlussmetathese mit Diinen gezeigt wurde.<sup>14</sup> Die gekreuzte Metathese zwischen Olefinen und Acetylenen wird als Enyne Metathese bezeichnet.<sup>15</sup>



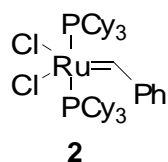
**Abbildung 1.5:** Acetylen- bzw. Enyne Metathese.

## 1.2 Katalysatoren für die Olefinmetathese

Schon in den 50er Jahren des 20. Jahrhundert wurde über den wechselseitigen Austausch von Olefinfragmenten berichtet,<sup>16</sup> und 1967 wird dieser Austausch von *Calderon* zum ersten Mal als Olefinmetathese bezeichnet.<sup>17,18</sup> Verwendet wurden Metallsalze wie  $WCl_6$  in Kombination mit Additiven wie  $AlEt_2Cl$ , ohne jedoch Näheres über den Mechanismus bzw. die eigentlich katalytisch aktive Spezies zu wissen. Erst der von *Chauvin* 1970 publizierte Carben-Mechanismus lieferte die Grundlage zur Entwicklung definierter molekularer Katalysatorkomplexe. Die ersten auf Molybdän bzw. Wolfram basierenden molekularen, definierten Katalysatoren wurden von *Schrock* entwickelt. Molybdänkomplex **1** ist ein Beispiel für die große Gruppe der

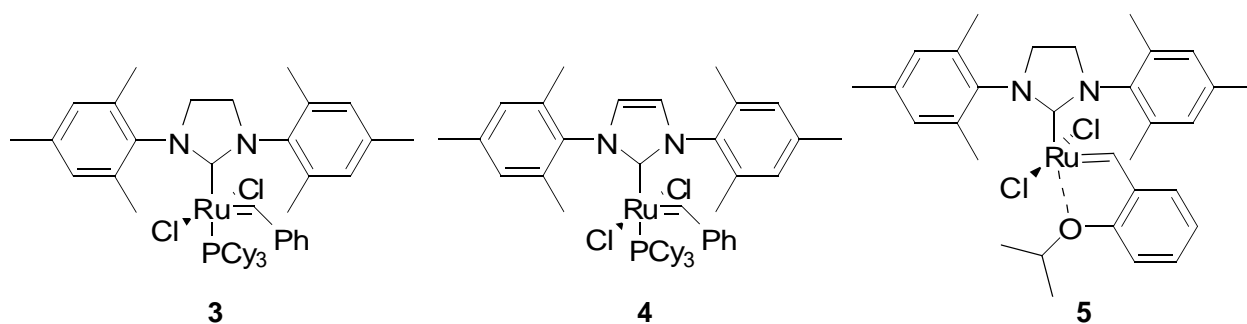


von *Schrock* entwickelten Olefinmetathese-Katalysatoren.<sup>19</sup> Diese zeichnen sich durch eine hohe katalytische Aktivität insbesondere gegenüber tri- und tetrasubstituierten Doppelbindungen aus, sind jedoch aufgrund der Oxophilie der verwendeten Zentralmetalle (Mo, W) instabil gegen Luft und Wasser. Von *Grubbs* wurden auf Ruthenium basierende

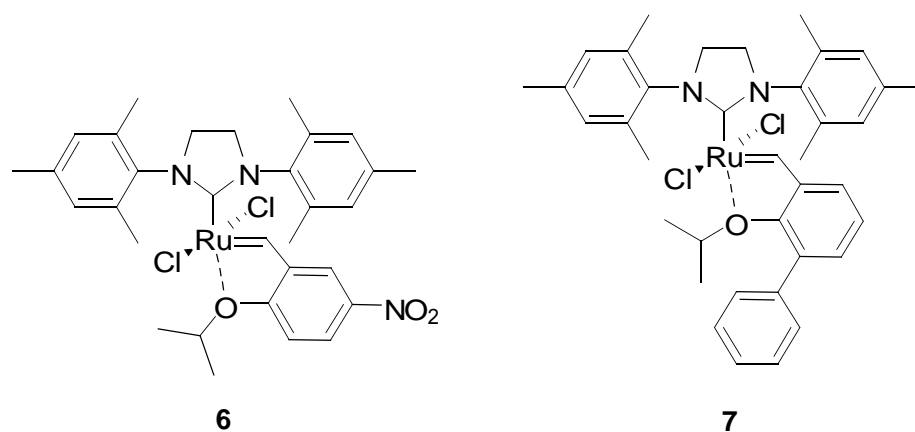


Komplexe vorgestellt.<sup>20</sup> Diese zeichnen sich durch eine sehr hohe Toleranz gegenüber polaren funktionellen Gruppen aus. Als Beispiel sei der als *Grubbs 1<sup>st</sup> Generation Catalyst* oder kurz *Grubbs I* bezeichnete Komplex **2** genannt.

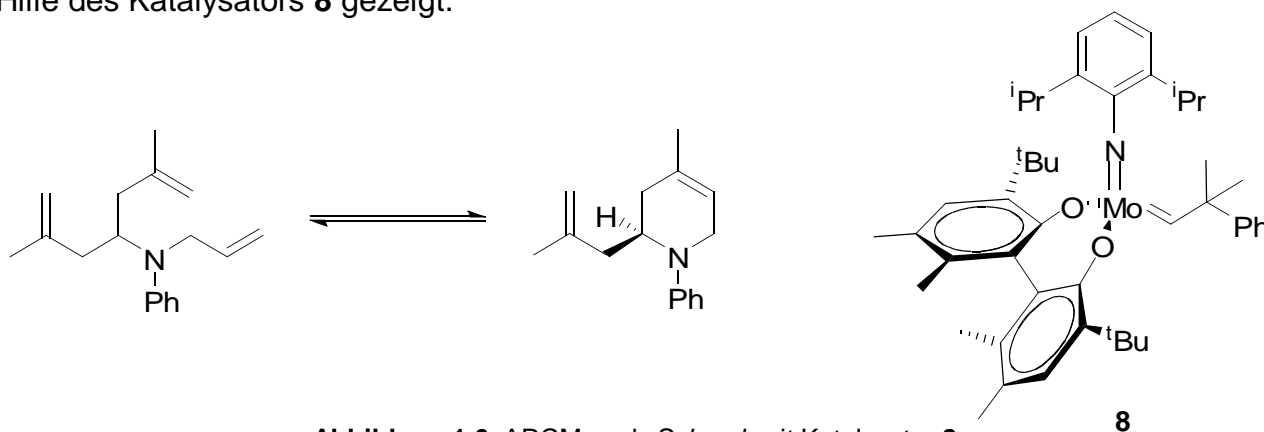
Wird einer der beiden Tricyclohexylphosphin Liganden in Komplex **2** durch ein *N*-Heterocyclisches Carben (NHC) ersetzt, gelangt man zu einer neuen Klasse von Verbindungen, die als *Grubbs 2<sup>nd</sup> Generation Catalysts*, oder kurz *Grubbs II*, bezeichnet werden. Die von *Grubbs* vorgestellten Verbindungen **3** und **4** weisen im Vergleich zu ihrem Vorläufer **2** sowohl eine erhöhte Stabilität als auch eine erhöhte Aktivität auf.<sup>21,22</sup> In dem von *Hoveyda* synthetisierten Komplex **5** wurden der verbleibende Phosphinligand und die Benzylideneinheit gegen eine chelatisierende Isopropoxybenzyliden Gruppe ausgetauscht.<sup>23</sup> Verbindung **5** zeichnet sich, verglichen mit den Komplexen **3** und **4**, durch eine erhöhte Stabilität in Lösung aus.



Auf dem von *Hoveyda* vorgestellten Strukturprinzip aufbauend, wurden von *Grela* bzw. *Blechert* die Katalysatoren **6** bzw. **7** vorgestellt.<sup>24, 25</sup> Diese weisen eine deutlich erhöhte Aktivität bei gleicher Stabilität auf.

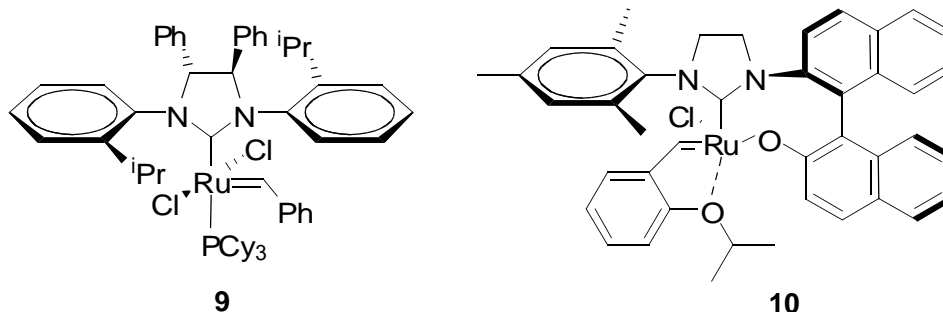


Ein aktuelles Arbeitsgebiet stellt die asymmetrische Olefinmetathese dar. Von *Schrock* und *Hoveyda* wurden eine Vielzahl chiraler, molybdänbasierender Katalysatorkomplexe dargestellt und in verschiedensten asymmetrischen Synthesen eingesetzt.<sup>26</sup> In **Abbildung 1.6** ist als Beispiel eine asymmetrische Ringschlussmetathese (ARCM) mit Hilfe des Katalysators **8** gezeigt.

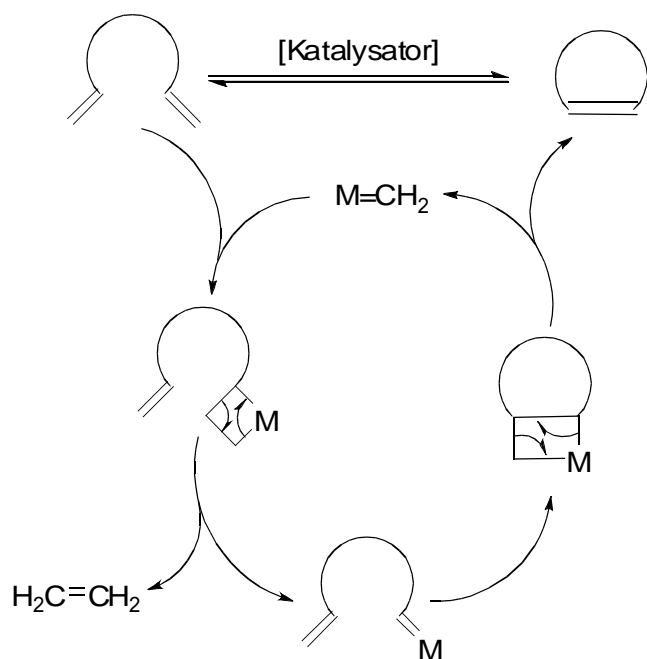


**Abbildung 1.6:** ARCM nach *Schrock* mit Katalysator **8**.

Auch von *Grubbs* bzw. *Hoveyda* wurden chirale Varianten ihrer auf Ruthenium basierenden Katalysatoren vorgestellt.<sup>27,28</sup> Diese wurden erfolgreich in der Naturstoffsynthese eingesetzt.<sup>29</sup>



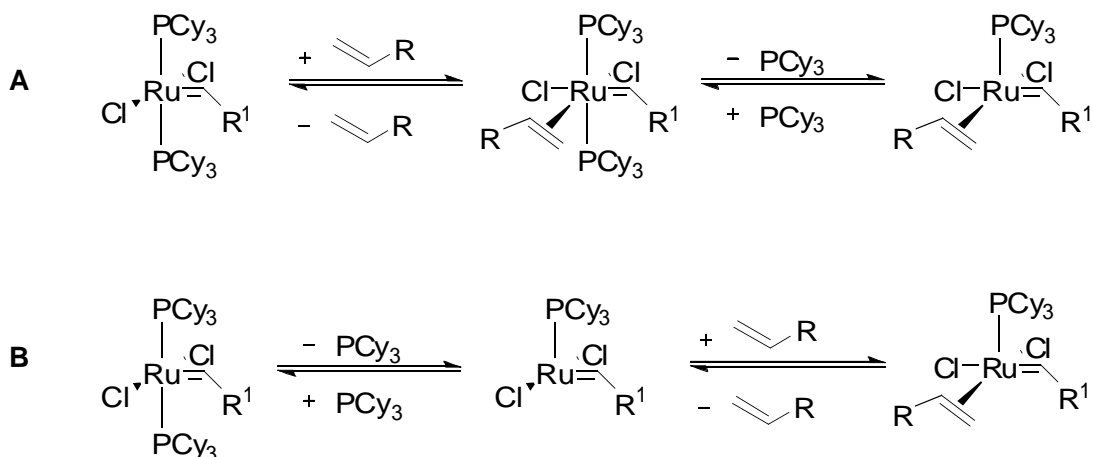
### 1.3 Mechanismus der Olefinmetathese



**Schema 1.2:** Mechanismus nach *Chauvin* am Beispiel einer RCM.

Der heute allgemein akzeptierte Mechanismus der Olefinmetathese wurde bereits 1970 von *Chauvin* vorgeschlagen.<sup>30</sup> Er geht von einer Metall-Alkyliden Spezies als aktiven Katalysator aus und verläuft über die Bildung bzw. den Zerfall verschiedener Metallacyclobutan-Zwischenstufen.<sup>31</sup> Alle gezeigten Teilschritte des Katalysezyklus stellen reversible Reaktionen dar.

Genauere mechanistische Untersuchungen wurden von *Grubbs* an Ruthenium-Komplexen durchgeführt. Die anhand kinetischer Experimente vorgeschlagenen Mechanismen sind in **Schema 1.3** wiedergegeben.<sup>32</sup>

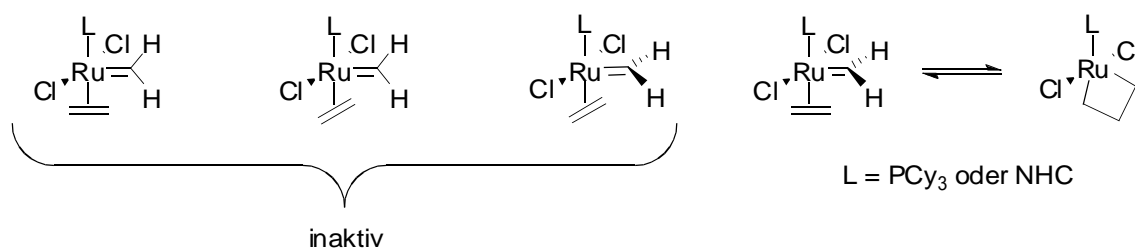


**Schema 1.3:** Assoziativer (**A**) und dissoziativer (**B**) Mechanismus nach *Grubbs*.

Es können zwei denkbare Reaktionswege beschriftet werden. Der assoziative Weg (**A**) beschreibt die Koordination eines Olefins unter Ausbildung eines 18 Valenzelektronen Komplex und anschließender Dissoziation eines Phosphin-Liganden. Wird die Reihenfolge der beiden Teilschritte vertauscht, wird dieser Mechanismus als dissoziativer Weg (**B**) bezeichnet. Hierbei tritt als Intermediat ein 14 Elektronen Übergangszustand auf. Kinetische Experimente unter Einsatz eines Überschuss an Phosphin zeigen, dass zu 95 % der dissoziative Reaktionsweg beschriftet wird. Die gelungene Isolierung eines Intermediates unterstützt diese These.<sup>33</sup>

Ähnliche kinetische Untersuchungen wurden von *Grubbs* auch an *Grubbs 2<sup>nd</sup> Generation Catalysts* durchgeführt.<sup>34</sup> Anhand NMR- und UV/VIS-spektroskopischer Experimente konnte gezeigt werden, dass der Austausch eines Phosphinliganden gegen ein NHC zwar zu einer langsameren Dissoziation des verbleibenden Phosphins führt, aber eine deutlich höhere Affinität des Intermediates zu einem Olefin zur Folge hat.

Aufgrund quantenchemischer Studien konnte *Straub* zeigen, dass die Orientierung des Olefins zu dem Carben-Fragment des Intermediates von entscheidender Rolle ist.<sup>35</sup> Aus einer Reihe von möglichen Orientierungen ist nur die in **Abbildung 1.4** rechts gezeigte zur Ausbildung eines Metallacyclobutan-Übergangszustand befähigt.

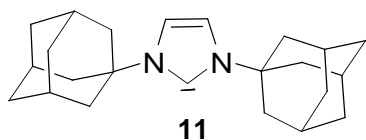


**Schema 1.4:** Aktive und inaktive Orientierungen Olefin zu Carben nach *Straub*.

## 1.4 *N*-Heterocyclische Carbene

### 1.4.1 Allgemeines zu *N*-Heterocyclischen Carbenen

Die Klasse der *N*-Heterocyclischen Carbene (NHCs) hat nicht nur die Entwicklung der Olefinmetathesekatalysatoren entscheidend geprägt. In vielen Bereichen der modernen homogenen Katalyse wird diese Ligandenklasse erfolgreich eingesetzt.<sup>36</sup>



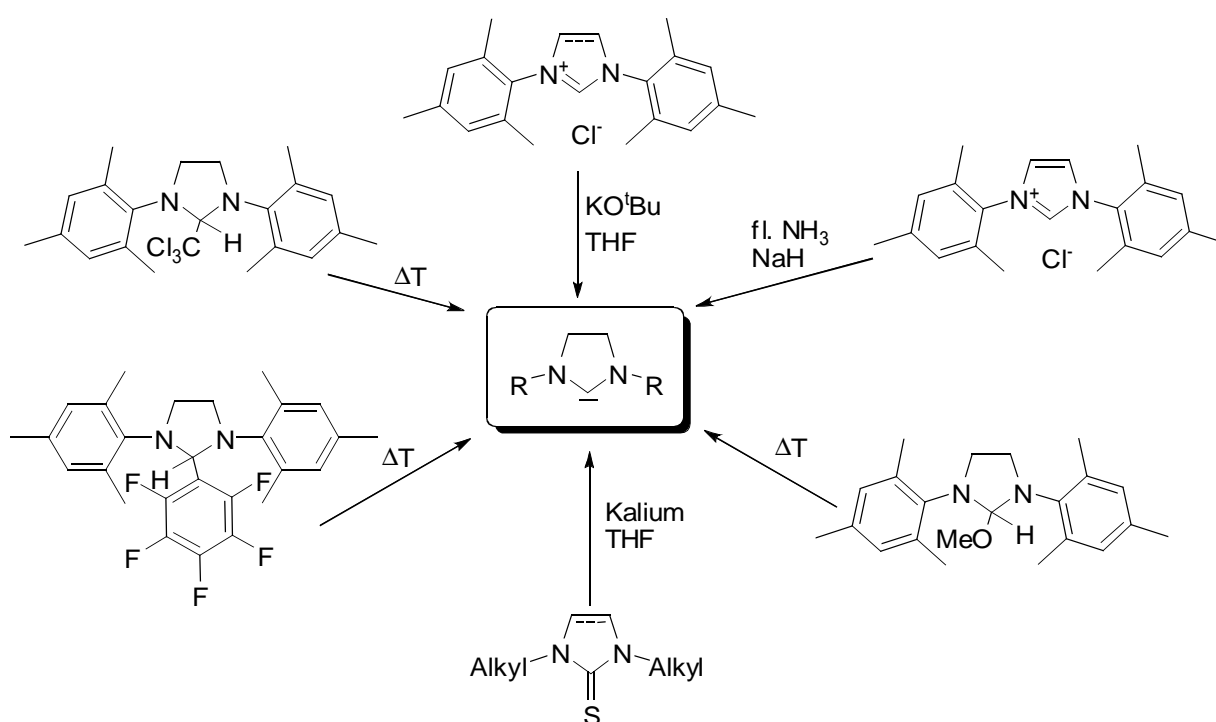
Zuerst als neuartige Liganden von *Wanzlick* und *Öfele* beschrieben<sup>37,38</sup>, blieben die NHCs lange Zeit unbeachtet.

Dies änderte sich mit der Isolierung des freien Carbens **11** durch *Arduengo* im Jahr 1991.<sup>39,40</sup> In den folgenden Jahren wurden von *Herrmann* eine große Anzahl von NHC-Komplexen dargestellt und deren Verwandtschaft zu entsprechenden Phosphin-Komplexen beschrieben.<sup>41</sup> Insbesondere in den palladium-katalysierten Kreuzkupplungsreaktionen wurde die Ligandenklasse der NHCs mit Erfolg eingesetzt.<sup>42</sup>

Die NHCs werden jedoch nicht nur als Liganden für übergangsmetallvermittelte Kreuzkupplungsreaktionen verwendet. Ein weiteres Anwendungsfeld liegt im Bereich der Organokatalyse.<sup>43</sup> Eine interessante Eigenschaft der NHCs wurde kürzlich von *Bertrand* und *Frey* beschrieben: Sie sind in der Lage kleine Moleküle wie Wasserstoff oder Ammoniak zu aktivieren.<sup>44</sup>



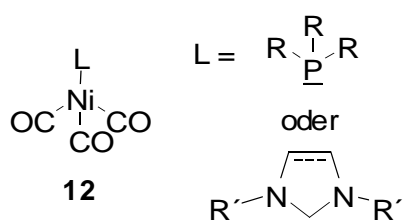
Es existieren, wie in **Schema 1.5** gezeigt, mehrere Möglichkeiten zur Synthese der NHCs. Die gebräuchlichste Methode geht von den gut zugänglichen Imidazolium- bzw. Imidazoliniumsalzen aus. Diese werden mit starken Basen zu den entsprechenden NHCs deprotoniert.<sup>45</sup> Eine milde und universell einsetzbare Methode ist die Deprotonierung in flüssigem Ammoniak nach *Herrmann*.<sup>46</sup> Ausgehend von Thioharnstoffderivaten lassen sich NHCs durch Reduktion mit elementarem Kalium darstellen.<sup>47</sup> Diese Methode ist jedoch aufgrund der drastischen Bedingungen nur eingeschränkt anwendbar. Des Weiteren lassen sich z.B. Alkohol- Chloroform- oder Pentafluorphenylladdukte durch thermische  $\alpha$ -Eliminierung in die entsprechenden NHCs überführen.<sup>48,49</sup>



**Schema 1.5.:** Synthesewege zu NHCs.

### 1.4.2 Donorverhalten *N*-Heterocyclischer Carbene

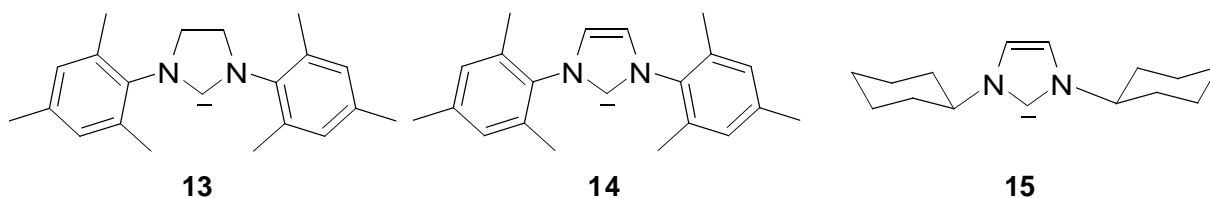
Eine Möglichkeit zur Beschreibung des Donorvermögens von Liganden, unabhängig von deren räumlichen Eigenschaften, wurde von *Tolman* bzw. *Strohmeier* in den 60er und 70er Jahren des letzten Jahrhunderts publiziert.<sup>50,51</sup>



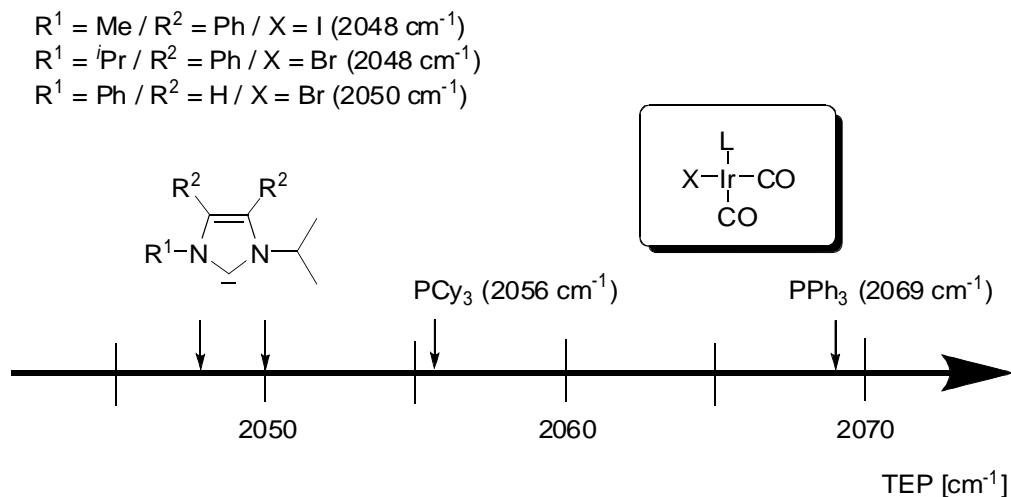
Die IR-spektroskopischen Untersuchungen an Nickelcarbonyl-Phosphin-Komplexen **12** zeigten, dass die Carbonyl-Schwingung sehr gut mit dem Donorvermögen der entsprechenden Liganden L korreliert. Vorteile dieser Methode sind zum Einen die Möglichkeit das

Donorverhalten der Liganden unabhängig von deren räumlichen Anspruch zu bestimmen, zum Anderen die einfache Synthese der zu untersuchenden Komplexe. *Nolan* untersuchte mit der Methode nach *Strohmeier* verschiedene Nickelcarbonyl-NHC-Komplexe **12** und konnte zeigen, dass die NHC-Liganden bessere  $\sigma$ -Donor-Eigenschaften als Trialkylphosphine besitzen.<sup>52</sup>

Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass sich die gesättigten und ungesättigten NHC-Liganden **13** und **14** nur marginal in ihrer Donorfähigkeit unterscheiden. Ein ähnlicher Effekt tritt auf, betrachtet man die Substituenten an den beiden Stickstoffatomen des Heterocyclus. Der Vergleich zwischen arylsubstituierten NHCs **13** bzw. **14** und alkylsubstituierten NHCs **15** zeigt ebenfalls nur kleine Unterschiede. Dies überrascht, da sich die drei gezeigten Liganden deutlich in ihren Eigenschaften als Katalysatorliganden unterscheiden.<sup>53</sup>



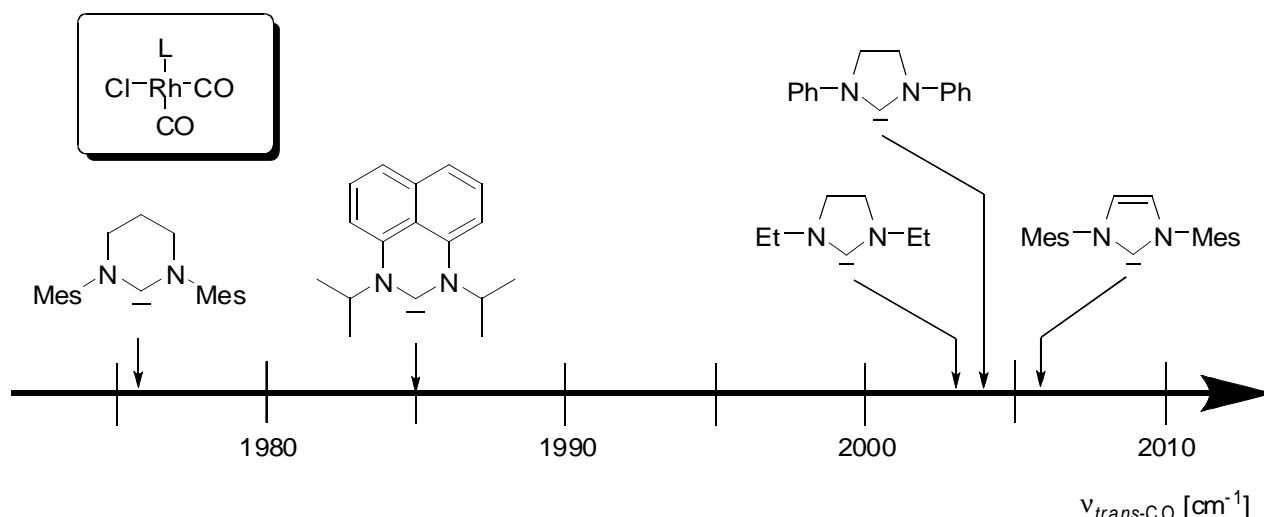
Um die zahlreich vorhandenen Daten über die Donorfähigkeit verschiedener Liganden in Nickel-Carbonyl-Komplexen mit den Resultaten aus den Untersuchungen an Iridium-Carbonyl-Komplexen vergleichen zu können, führte *Crabtree* eine empirische Beziehung zwischen den jeweils gemessenen Carbonyl-Streckschwingungen ein.<sup>54</sup> Eine Auswahl der daraus resultierenden elektronischen Parameter, heute als *Tolman Electronic Parameter* (TEP) bezeichnet, ist in **Abbildung 1.7** gezeigt.<sup>55</sup>



**Abbildung 1.7:** Tolman Electronic Parameter (TEP) für verschiedene NHC- und Phosphin-Liganden.

Auch hier zeigt sich, dass eine Veränderung der Substituenten am Imidazolyriden-System nur einen geringen Einfluss auf die Donorfähigkeit besitzt (2048 – 2050 cm<sup>-1</sup>). Insgesamt weisen die gezeigten NHC-Liganden niedrigere TEP-Werte und somit ein höheres Donorvermögen als Tricyclohexylphosphin (2056 cm<sup>-1</sup>) auf. Die Varianz der Donorfähigkeit innerhalb der Gruppe der Phosphine ist deutlich größer, als innerhalb der Imidazolyriden basierenden NHC. Die zeigt der Vergleich Tricyclohexylphosphin (2056 cm<sup>-1</sup>) und Triphenylphosphin (2069 cm<sup>-1</sup>).

Ein weiterer Ansatz zur Bestimmung des Donorverhalten verschiedener NHC-Liganden wurde von *Herrmann* und *Fürstner* beschrieben.<sup>56,57</sup> Hierbei wird die Streckschwingung des *trans*-ständigen Carbonyl-Liganden in Rhodium-NHC-Carbonyl-Komplexen als Maß für die Donorfähigkeit der jeweiligen NHC-Liganden herangezogen. Es gilt: Je niedriger die gemessene Frequenz der Streckschwingung ( $\nu$ ) des *trans*-CO-Liganden ist, desto größer ist das Donorvermögen des verwendeten NHC-Liganden. Einige ausgewählte Beispiele sind in **Abbildung 1.8** wiedergegeben.



**Abbildung 1.8:** Streckschwingungen des *trans*-CO-Liganden in Rh-CO-NHC-Komplexen.

Auch hier zeigt sich, dass innerhalb der Gruppe der Imidazolylden-Liganden eine Variation der Substitution an den Stickstoffatomen des Heterocyclus das Donorvermögen der Liganden nur geringfügig verändert. Wesentlich bessere Donoreigenschaften werden bei Sechsring-NHCs beobachtet.

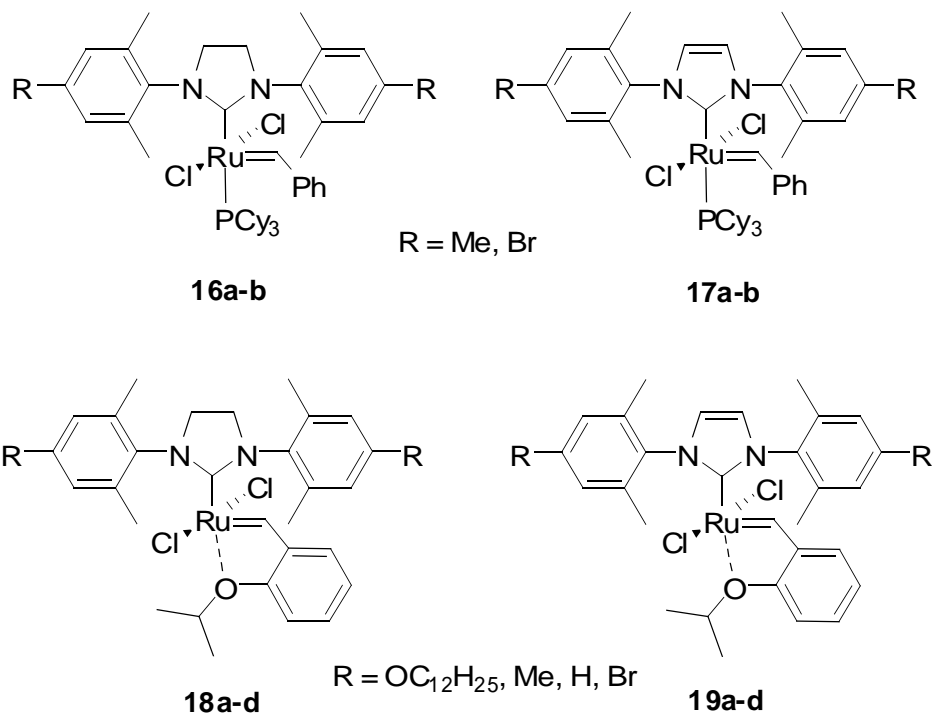
Vergleicht man die drei vorgestellten Methoden, so lässt sich feststellen, dass eine große Anzahl an Daten über das Donorverhalten verschiedener Liganden auf Basis der entsprechenden Tricarbonylnickel-Komplexe in der Literatur bekannt ist. Ein entscheidender Nachteil ist die Verwendung von hoch giftigem Nickeltetracarbonyl als Ausgangsverbindung. Dieses Manko wird durch die Methode nach *Crabtree* ausgeglichen. Hier werden die aus Untersuchungen an Iridium-Carbonyl-Komplexen erhaltenen Daten an die auf Nickel-Komplexen basierende Skala angeglichen. Somit erlaubt diese Methode den direkten Vergleich der Donorfähigkeit der NHC-Liganden mit einer Reihe von unterschiedlichen, literaturbekannten Liganden-Klassen, wie z.B. den Phosphinen. Nichtsdestotrotz existieren heute in der Literatur eine deutlich größere Anzahl von Daten über das Donorvermögen von NHC-Liganden, die aus Untersuchungen an Rhodium-NHC-Komplexen nach *Herrmann* resultieren. Neben den vorgestellten Methoden existieren des Weiteren Publikationen über das Donorvermögen der NHC-Liganden auf Basis von Pentacarbonyl-Chrom- bzw. Pentacarbonyl-Wolfram-NHC-Komplexen.<sup>58,59,60</sup>

## 1.5 Vorarbeiten zu dieser Arbeit

### 1.5.1 Elektrochemische Untersuchungen an Ruthenium-NHC-Komplexen

Vergleicht man die Donorfähigkeit der gesättigten und ungesättigten NHC Liganden **13** und **14**, so stellt man - wie im vorherigen Kapitel beschrieben - nur marginale Unterschiede fest. Ein experimenteller Befund, der in diesem Zusammenhang überrascht, wurde von *Plenio* und *Süßner* beschrieben: Bei der Untersuchung von in 4-Position am NHC unterschiedlich substituierten *Grubbs-II*- und *Hoveyda*-Komplexen wurde ein großer Einfluss der elektronischen Natur des Substituenten R auf das Redoxpotential des Rutheniumzentrum festgestellt.<sup>61</sup>

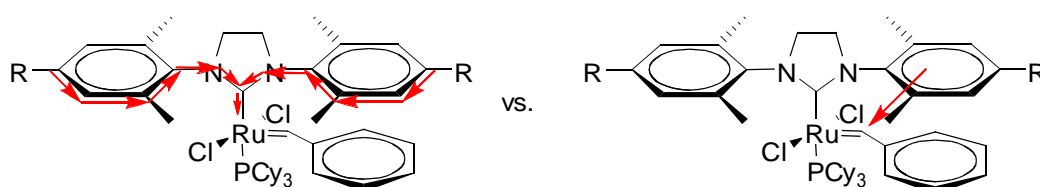
Die Art des NHC-Liganden (gesättigt / ungesättigt) in den *Grubbs-II*-Komplexe **16** und **17** hat bei gleichem Substituent R keinen Einfluss auf das Redoxpotential. Betrachtet man dagegen die Komplexe **16a** und **16b** bzw. **17a** und **17b** mit den Substituenten R = Me bzw. R = Br, so stellt man eine Differenz von ca. 90 mV fest.



Die in der Publikation beschriebenen *Hoveyda*-Komplexe **18a-d** und **19a-d** zeigen ein anderes Verhalten. Hier weisen die Komplexe mit gesättigtem NHC **18** ein deutlich anodischeres Potential (ca. 75-100 mV) als die entsprechenden Komplexe mit ungesättigtem NHC **19** bei gleichem Rest R. Betrachtet man die Komplexe **18a** bis **18d** so zeigt sich der Effekt in etwa der gleichen Größe, Komplex **18a** weist ein um 100 mV anodischeres Potential auf als Komplex **18d**.

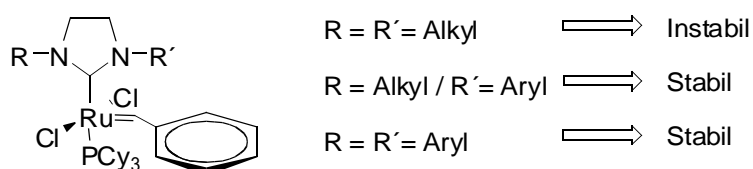
### 1.5.2 Untersuchungen zu $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen in *Grubbs*-II-Komplexen

Zur Erklärung der im vorherigen Kapitel beschriebenen Resultate wurden von *Plenio* und *Süßner* zwei Szenarien zur Übertragung der elektronischen Information beschrieben. Eine Möglichkeit ist, wie in **Abbildung 1.9** links gezeigt, der Weg über die kovalenten Bindungen hinweg (*through bond*). Gegen diese zunächst nahe liegende Erklärung spricht, dass, wie Festkörperstrukturen zeigen, die Fünf-Ring- und die Sechs-Ring-Einheiten des NHC orthogonal zueinander stehen. Somit ist keine effektive Überlappung der beteiligten  $\pi$ -Orbitale möglich und eine Übertragung der elektronischen Information über die kovalenten Bindungen hinweg erscheint unwahrscheinlich. Als Alternative wurde eine Übertragung der elektronischen Information durch den Raum (*through space*) postuliert. Die elektronisch variierte Aryl-NHC-Einheit ist, wie durch Einkristallstrukturanalysen belegt wurde<sup>62</sup>, annähernd coplanar zur RuCHPh-Einheit mit einem Abstand von ca. 300 pm orientiert. Eine Wechselwirkung zwischen den beiden Ringe scheint also möglich, experimentelle Befunde, die für diese Theorie sprechen, sind jedoch nicht vorhanden.



**Abbildung 1.9:** Weg der elektronischen Information über die Bindungen (links) oder durch den Raum (rechts) hinweg.

Diese Art von  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung zwischen der Aryl-Einheit des NHC und der Benzyliden-Gruppe in *Grubbs-II*-Komplexen wurde bereits von *Fürstner* anhand von NMR-Untersuchungen postuliert.<sup>63</sup> Er vermutete, dass die *through space* Wechselwirkung einen wichtigen Beitrag zur Stabilität der Komplexe leistet. Diese These wird unterstützt durch Untersuchungen von *Ledoux* bzw. *Blechert*.<sup>64,65</sup> Es wurden Komplexe mit Dialkylsubstituierten NHC-Liganden, sowie gemischt substituierte Komplexe mit einem Aryl- und einem Alkyl-Rest untersucht und mit den bekannten Diaryl-NHC-Komplexen verglichen. Die Komplexe mit zwei Alkylresten am NHC erwiesen sich als instabil und konnten nicht isoliert werden. Die unterschiedlich substituierten Komplexe hingegen weisen eine vergleichbare Stabilität mit denen der Komplexe mit diarylsubstituierten NHC.



**Abbildung 1.10:** Stabilität der Komplexe mit Alkyl/Alkyl, Alkyl/Aryl bzw. Aryl/Aryl substituierten NHC.

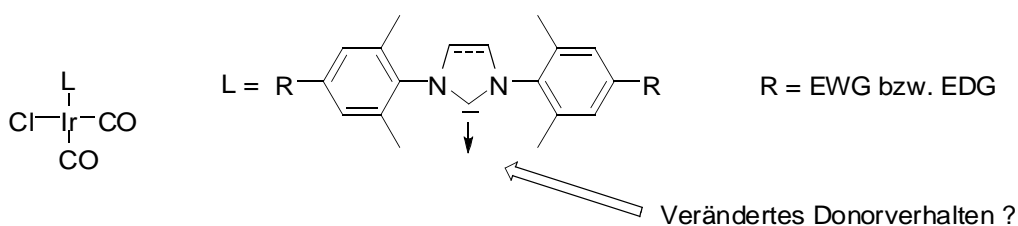
Aus diesen Resultaten schloss *Ledoux*, dass intramolekulare  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen der *N*-Aryl- und der Benzyliden-Einheit ein wichtiges Merkmal dieser Klasse von Komplexen sein muss. Auch hier bleibt jedoch festzuhalten, dass ein direkter Nachweis der postulierten *through space* Wechselwirkung aussteht.

## 2 Aufgabenstellung

Die in **Kapitel 1.5** beschriebenen Untersuchungen werfen zunächst folgende Frage auf:

- Welchen Einfluss hat die Wahl des Substituenten R auf das Donorverhalten der NHC-Liganden?

Zur Beantwortung dieser Frage soll die Synthese von Iridium-Carbonyl-Komplexen mit einer möglichst breiten Vielfalt an elektronisch unterschiedlichen Resten R durchgeführt werden. Die IR-spektroskopische Untersuchung dieser Komplexe sollte die oben gestellte Frage nach dem Einfluss von R auf das Donorverhalten beantworten.

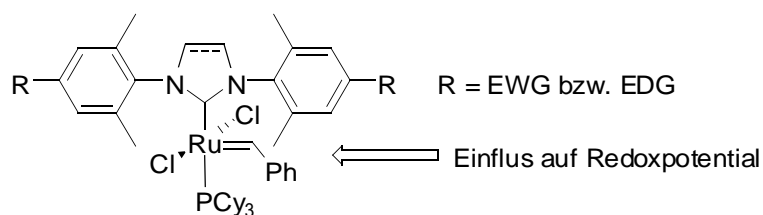


**Abbildung 2.1:** Iridium-Carbonyl-Komplexe mit EWG (elektronenziehende Gruppe) bzw. EDG (elektronendonierende Gruppe); Gestrichelte Linie zeigt, dass sowohl die gesättigte als auch die ungesättigte Variante synthetisiert werden soll.

Des Weiteren sollen mit einer Reihe von elektronisch variierten NHC-Liganden die entsprechenden *Grubbs-II*-Komplexe dargestellt werden. Deren Untersuchung soll im wesentlichen zur Klärung der folgenden Frage beitragen:

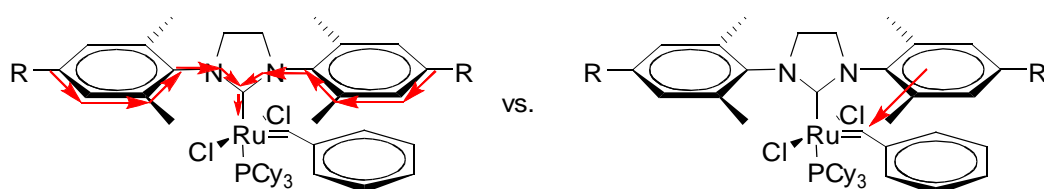
- Warum hat die Wahl des Substituenten R in den *Grubbs-II*-Komplexen (**Abbildung 2.2**) einen so deutlichen Einfluss auf das Redoxpotential, die Art des NHC-Liganden (gesättigt / ungesättigt) jedoch nicht?





**Abbildung 2.2:** Grubbs-II-Komplexe mit EWG bzw. EDG.

In diesem Zusammenhang ist die Frage nach dem Weg der Übertragung der elektronischen Information von dem Rest R auf das Metallzentrum von großer Bedeutung. Hier steht zum einen der Weg über die Bindungen oder aber möglicherweise eine Wechselwirkung durch den Raum hinweg zur Verfügung. Dies ist in **Abbildung 2.3** illustriert.



**Abbildung 2.3:** Übertragung der elektronischen Information über die Bindungen (links) oder durch den Raum hinweg (rechts).

Somit lässt sich folgende Fragestellung formulieren:

- Lassen sich Indizien für den Transfer der elektronischen Information durch *through-space*-Wechselwirkungen finden?

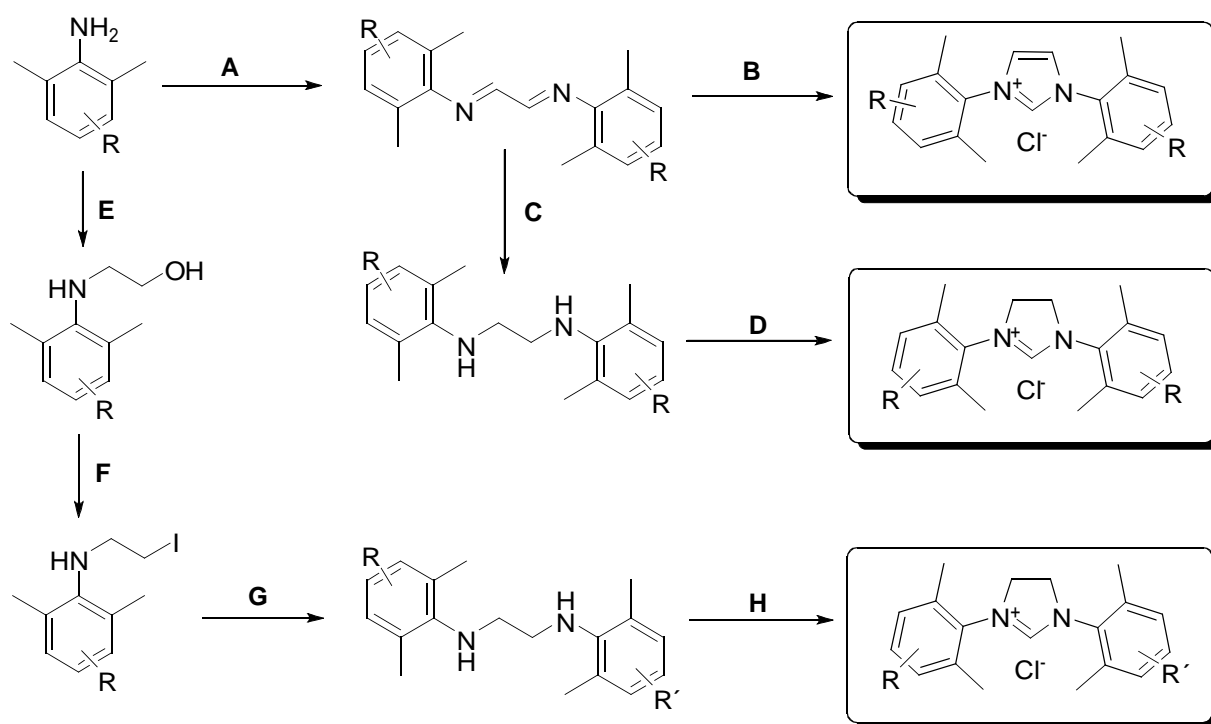
Bei den Grubbs-II-Komplexen handelt es sich um aktive Prä-Katalysatoren für die Olefinmetathese. Dies legt die Untersuchung der folgende Frage nahe:

- Hat die Variation des Restes R einen Einfluss auf die katalytische Aktivität der Komplexe?

### 3 Ergebnisse und Diskussion

#### 3.1 Imidazolium- / Imidazoliniumsalze

Die Synthese der Imidazolium- bzw. Imidazoliniumsalze als Vorläufer der entsprechenden NHC-Liganden sollte nach folgendem Syntheschema durchgeführt werden.



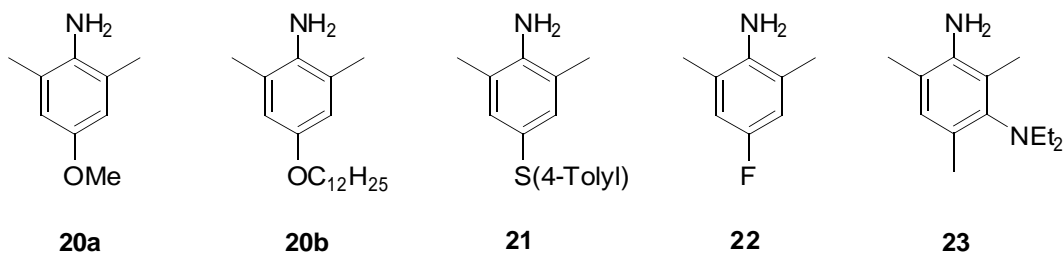
**Schema 3.1:** Allg. Syntheschema.

Das in **Schema 3.1** gewählte Syntheschema entspricht teilweise einer von *Arduengo* vorgestellten Route.<sup>66</sup> Ausgehend von den verschiedenen substituierten Anilinen werden zunächst die entsprechenden Diimine dargestellt (**A**). Diese lassen sich entweder direkt zu Imidazoliumsalzen cyclisieren (**B**) oder zu Diaminen reduzieren (**C**). Anschließend folgt die Umsetzung zu den Imidazoliniumsalzen (**D**). Somit sollten sich ausgehend von den entsprechend elektronisch variierten Anilinen die gewünschten symmetrischen Imidazolium- als auch Imidazoliniumsalze darstellen lassen. Zur Synthese unsymmetrisch

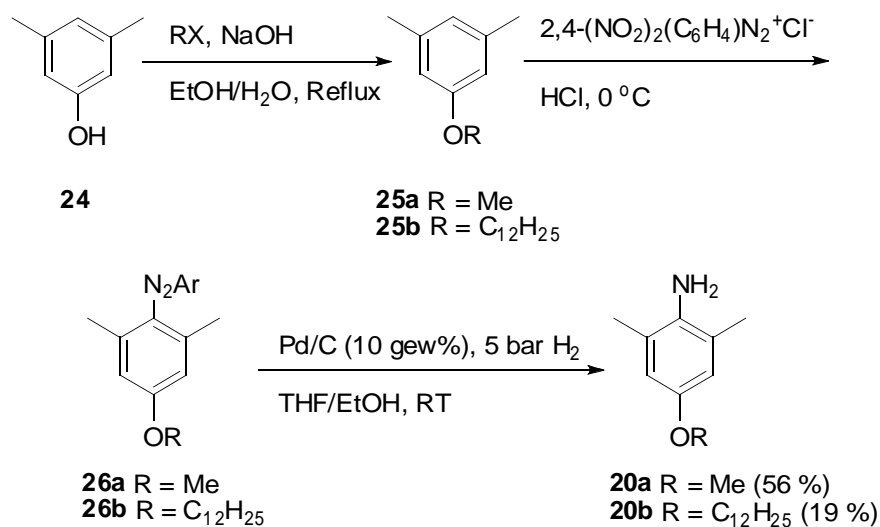
substituierter Imidazoliniumsalze werden die Aniline in die *N*-Hydroxyethyl- (**E**) und *N*-Iodethylderivate überführt (**F**). Umsetzung mit *R'*-substituierten Anilinen liefert unsymmetrisch substituierte Diamine (**G**), Cyclisierung die entsprechenden Imidazoliniumsalze (**H**). Nicht alle Aniline waren kommerziell verfügbar oder in der Literatur bekannt, so dass zunächst die Synthese neuer Aniline diskutiert wird.

### 3.1.1 Synthesen neuer Aniline

Für folgende Aniline wurden neue Syntheseverfahren entwickelt, da sie weder kommerziell erhältlich, noch in der Literatur bekannt waren:

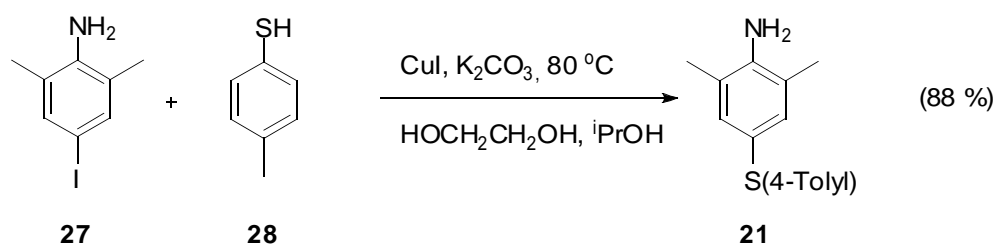


Die Alkoxyaniline **20a** und **20b** wurden nach demselben Synthesepan dargestellt. Ausgehend von 3,5-Dimethylphenol **24** wurde zunächst eine Alkylierung mit Methyljodid bzw. Dodecylbromid zu den Alkylarylethern **25** durchgeführt.

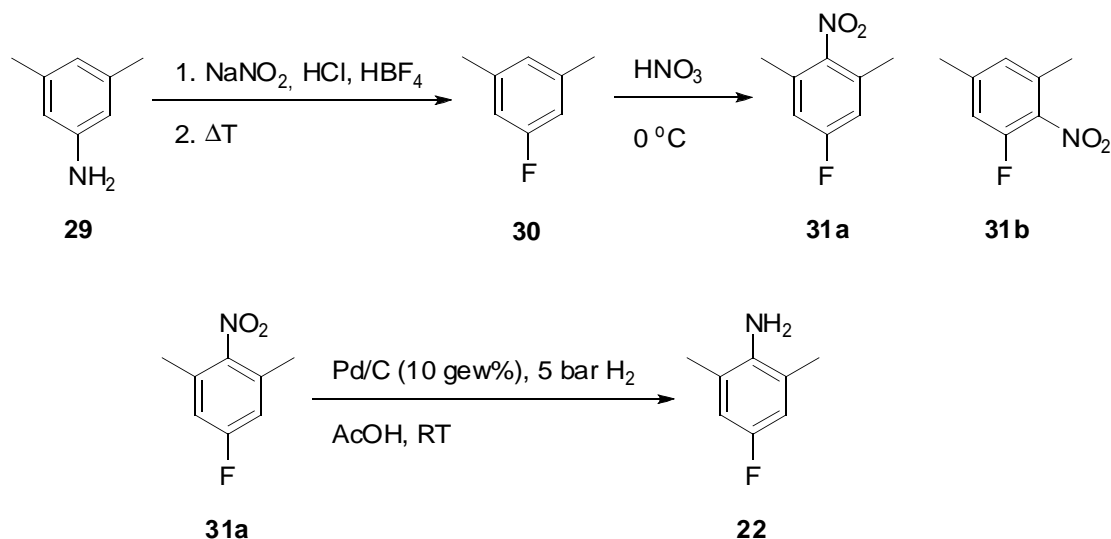


Anschließende Diazotierung mit separat dargestelltem 2,4-Dinitrophenyldiazoniumchlorid liefert die entsprechenden Azofarbstoffe **26**. Die katalytische Hydrierung am Palladiumkontakt liefert in moderaten Ausbeuten die Alkoxyaniline **20a** bzw. **20b**.

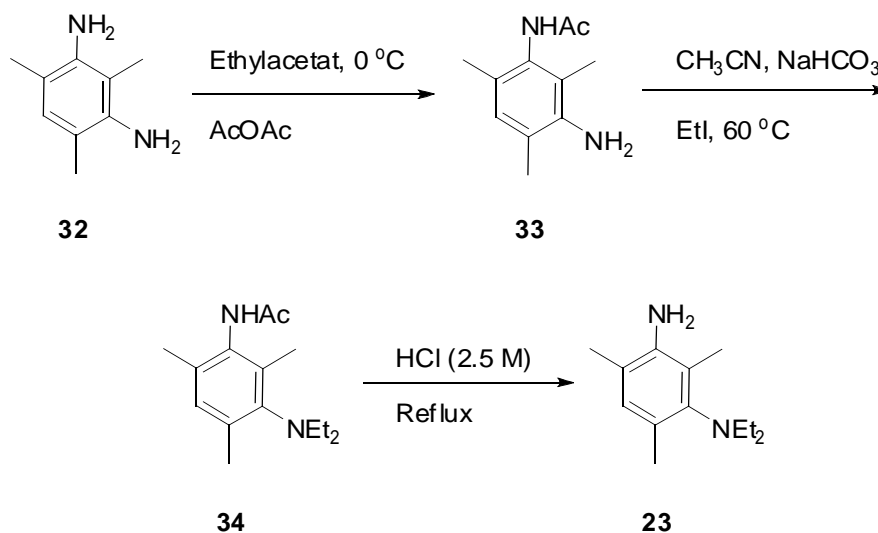
Anilin **21** wird mit Hilfe einer kupfervermittelten Thioethersynthese nach *Buchwald* dargestellt.<sup>67</sup> Iodanilin **27** wird mit 4-Methylthiophenol **28** in guter Ausbeute zum gewünschten Produkt gekuppelt.



Die Synthese zu Fluoranilin **22** ist bereits in der Literatur beschrieben<sup>68</sup>, wurde aber in abgewandelter Form durchgeführt. 3,5-Dimethylanilin **29** wurde diazotiert und als Diazoniumtetrafluoroborat isoliert. Die folgende *Balz-Schiemann-Reaktion* lieferte 3,5-Dimethylfluoranilin **30**. Die anschließende Nitrierung führte nicht wie in der Literatur beschrieben ausschließlich zu dem gewünschten Isomer **31a**. Es wurde ein Isomerengemisch von **31a** und **31b** erhalten, dessen säulenchromatographische Trennung 2,6-Dimethyl-4-fluornitrobenzol **31a** in reiner Form liefert. Dieses wird am Palladiumkontakt zu Anilin **22** hydriert. Die Ausbeute über alle Stufen beträgt 18 %.



Die Synthese des 3-NEt<sub>2</sub>-substituierten Anilin **23** begann mit einer Acetylierung von Phenylendiamin **32**. Die Reaktion lieferte ausschließlich das Monoacetanilid **33**, da dieses während der Reaktion einen Niederschlag bildete und somit nicht für eine Acetylierung des zweiten Stickstoff zur Verfügung stand. Die verbleibende Aminofunktion ließ sich mit Ethyliodid zu Verbindung **34** umsetzen. Anschließend Spaltung der Acetanilidfunktion lieferte Anilin **23** in 37 % Ausbeute über alle Stufen.



---

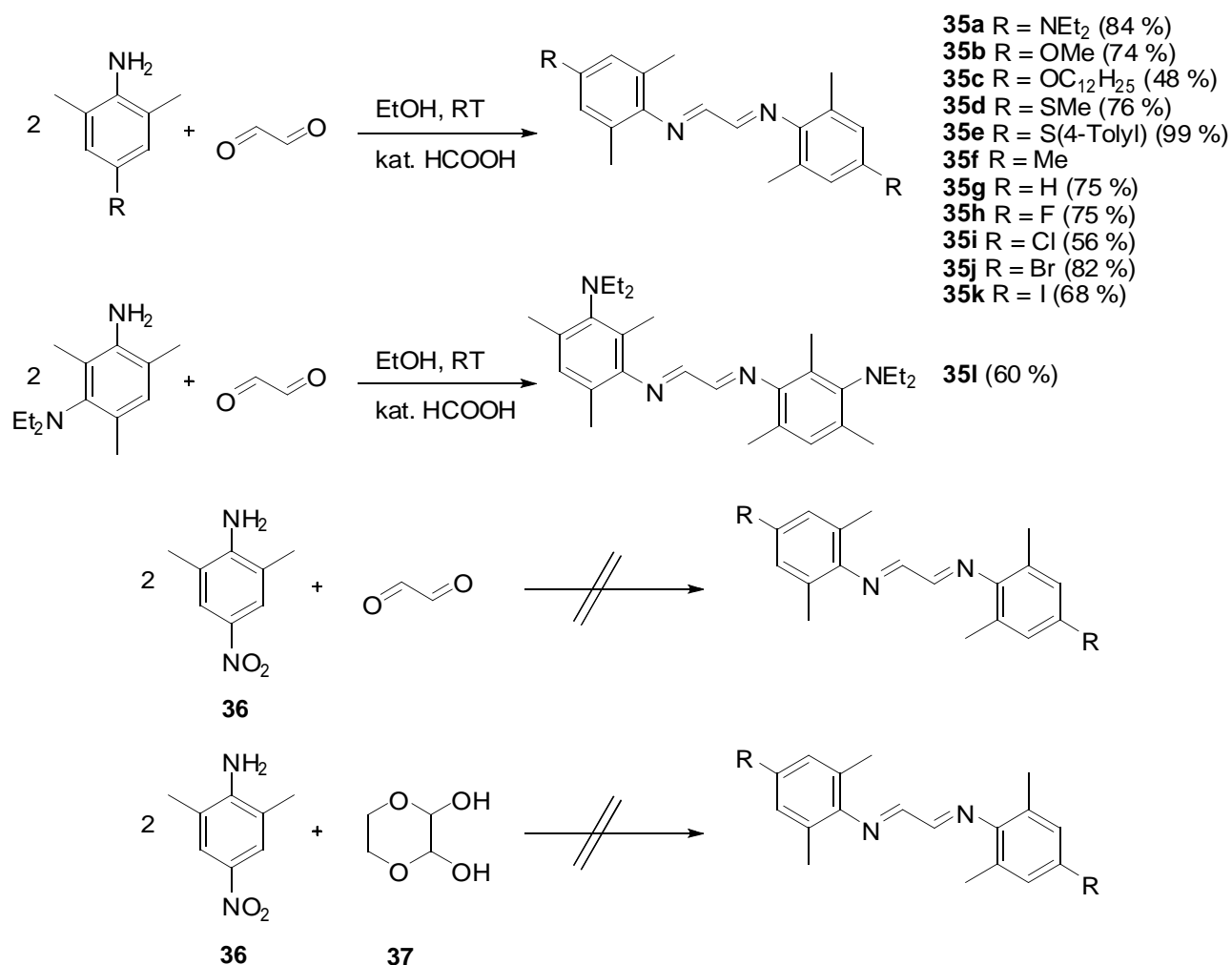
### 3.1.2 Synthesen der Diimine

---

Wie im allgemeinen Syntheseplan **Schema 3.1** gezeigt, wurden die verschieden substituierten Aniline in guten bis sehr guten Ausbeuten zu den entsprechenden Diiminen **35** umgesetzt. Dies geschieht mit wässrigem Glyoxal unter Säurekatalyse.

Als einziges Anilin ließ sich 4-Nitroanilin **36** nicht in der gezeigten Weise umsetzen. Die Nitro-Funktion als sehr stark elektronenziehende Gruppe setzt vermutlich die Reaktivität des Anilin-Stickstoff so weit herab, dass ein nucleophiler Angriff auf den Kohlenstoff des Glyoxal nicht mehr möglich ist.

---

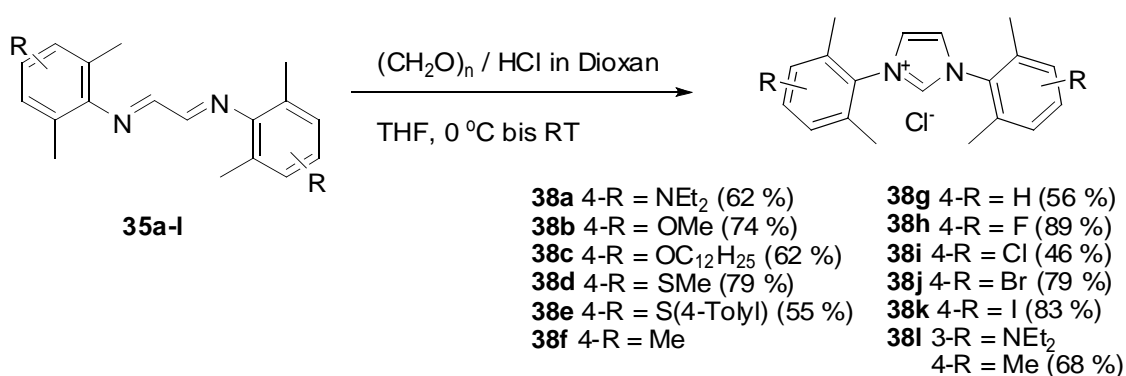


Ein mögliches Substitut zur wässrigen Glyoxallösung stellt 2,3-Dihydroxy-1,4-dioxan **37** dar. Dieses zerfällt unter thermischer Einwirkung zu Glyoxal und Ethylenglykol und bietet den Vorteil, dass es wasserfrei eingesetzt werden. Eine Reaktionsführung am Wasserabscheider führte allerdings nicht zum gewünschten Produkt.

Aus den dargestellten Diimininen lassen sich sowohl die entsprechenden Imidazoliumchloride durch Cyclisierung, als auch die Diamine gewinnen. Zunächst soll die Synthese der Imidazoliumchloride beschrieben werden.

### 3.1.3 Synthesen der Imidazoliumchloride

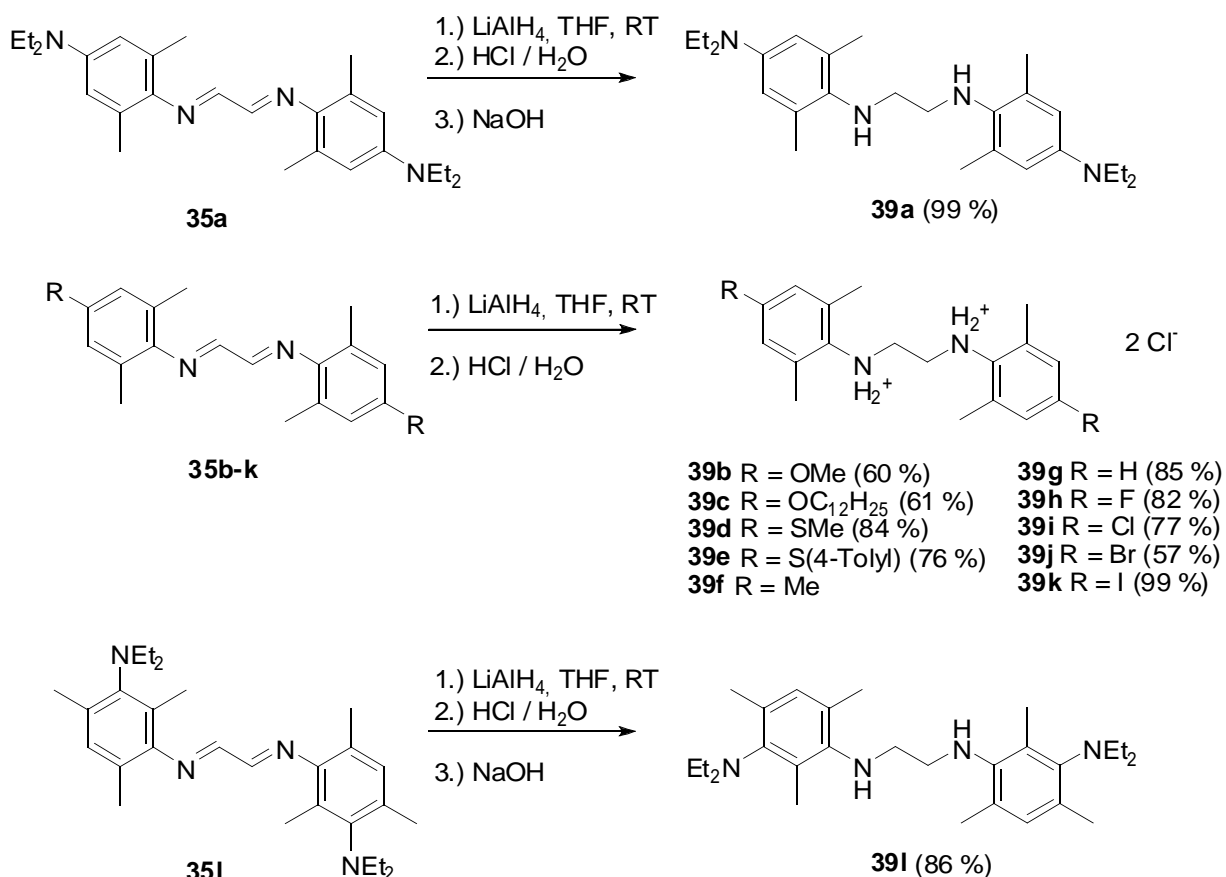
Um zu den ungesättigten NHC-Liganden zu gelangen, war die Synthese der entsprechend funktionalisierten Imidazoliumchloride **38** notwendig. Diese wurden aus den jeweiligen Diiminen **35** dargestellt. Als C<sub>1</sub>-Baustein zur Cyclisierung diente Paraformaldehyd. Dieses wurde mit Hilfe von in Dioxan gelöstem HCl aktiviert.



### 3.1.4 Synthesen symmetrischer Diamine

Aus den Diiminen **35** ließen sich durch Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid die entsprechenden Diamine **39** gewinnen.

Die Diamine **39b-k** wurden nach salzsaurer Aufarbeitung direkt als Dihydrochloride isoliert. Dies ist bei den Diaminen **39a** und **39l** nicht möglich, da das nach saurer Hydrolyse vorliegende Tetrakation in Lösung verbleibt. Nach Neutralisation mit NaOH wurden somit die freien Diamine **39a** und **39l** erhalten.



### 3.1.5 Synthesen unsymmetrischer Diamine

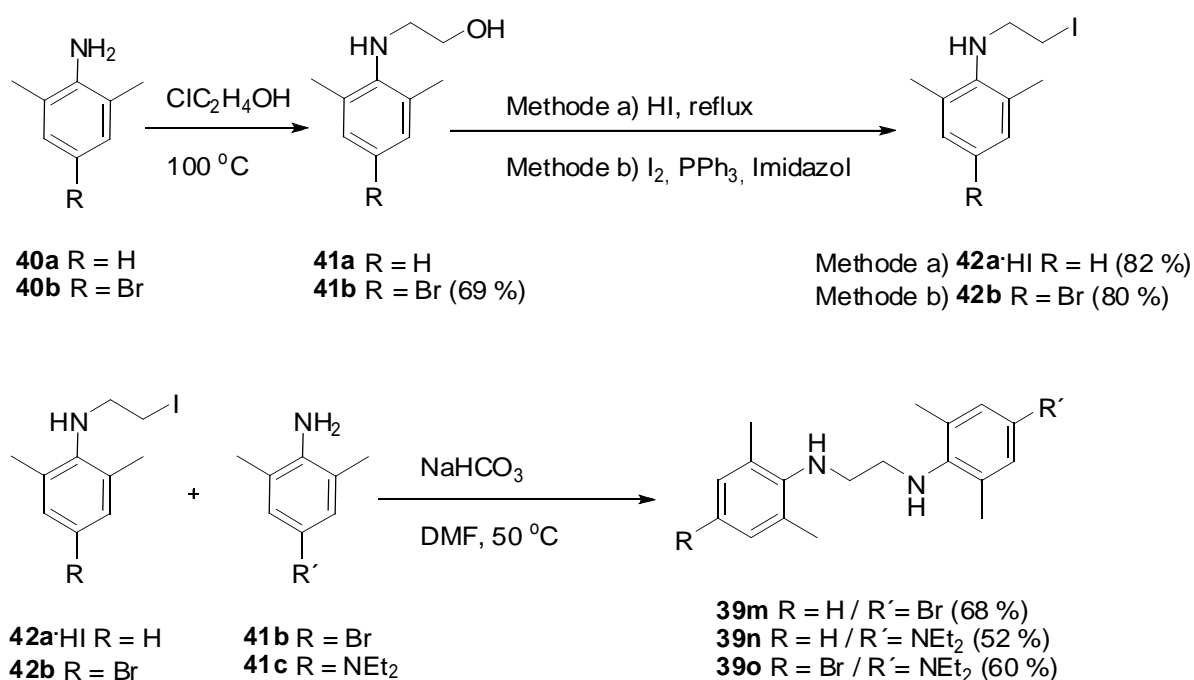
Zur Darstellung der unsymmetrischen Diamine wurde auf eine bereits früher ausgearbeitete Syntheseroute zurückgegriffen.<sup>69</sup> Die Synthese von *N*-(Hydroxyethyl)anilin **41a** wurde bereits beschrieben,<sup>70</sup> Verbindung **41b** wurde ausgehend von Bromanilin **40b** völlig analog durchgeführt.

Die Überführung der Hydroxyfunktion in das entsprechende Iodderivat wurde im Fall der Verbindung **41a** mit Hilfe von Iodwasserstoffsäure durchgeführt und liefert die gewünschte Verbindung **42a** in guter Ausbeute. Der Versuch diese Reaktionsbedingungen auf die Synthese der analogen Verbindung **42b** zu übertragen schlug jedoch fehl. Es wurde ausschließlich die Ausgangsverbindung zurück isoliert. Die Verlängerung der Reaktionszeit führte zur Zersetzung der Ausgangsverbindung. Dies ist rational nicht zu



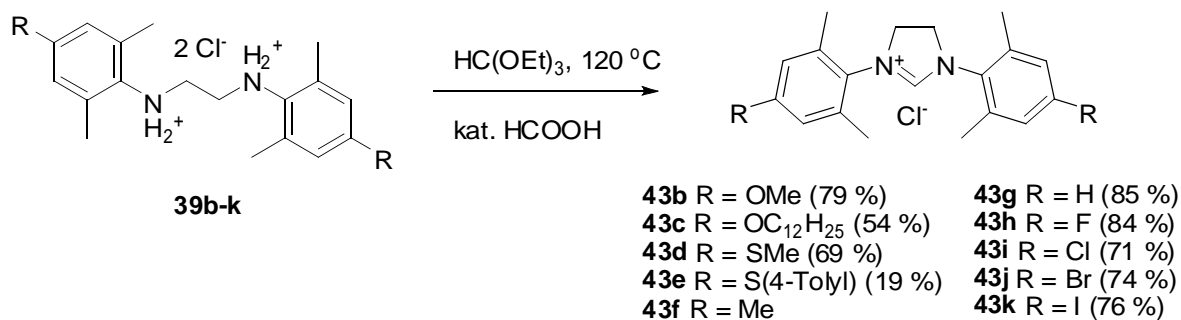
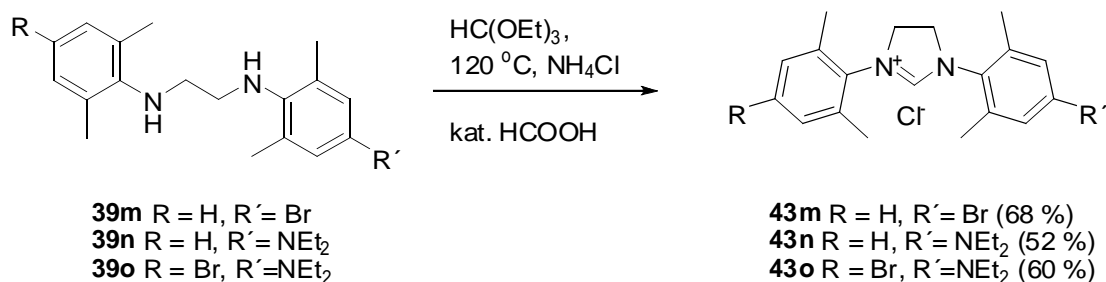
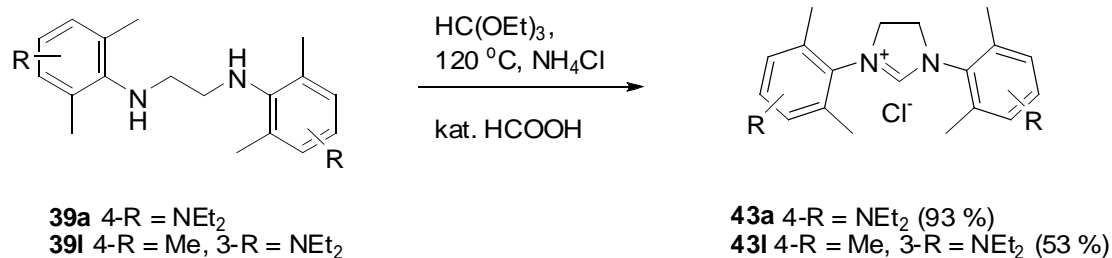
erklären, unterscheiden sich die beiden Verbindungen **42a** und **42b** doch nur durch die Substitution am Ring. Dieser Fehlschlag erforderte eine alternative Methode.

Mit Hilfe einer *Appel-Reaktion*<sup>71</sup> ließ sich die gewünschte Verbindung **42b** in guter Ausbeute darstellen. Die anschließende Umsetzung des Iodethylanilin **42a·HI** mit den brom- bzw. aminofunktionalisierten Anilinen **41b** bzw. **41c** führte zu den unsymmetrischen Diaminen **39m** bzw. **39n**. Unter den identischen Reaktionsbedingungen wurde Iodethylanilin **42b** mit Anilin **41c** zu dem unsymmetrisch substituierten Ethylendiamin **39o** umgesetzt.



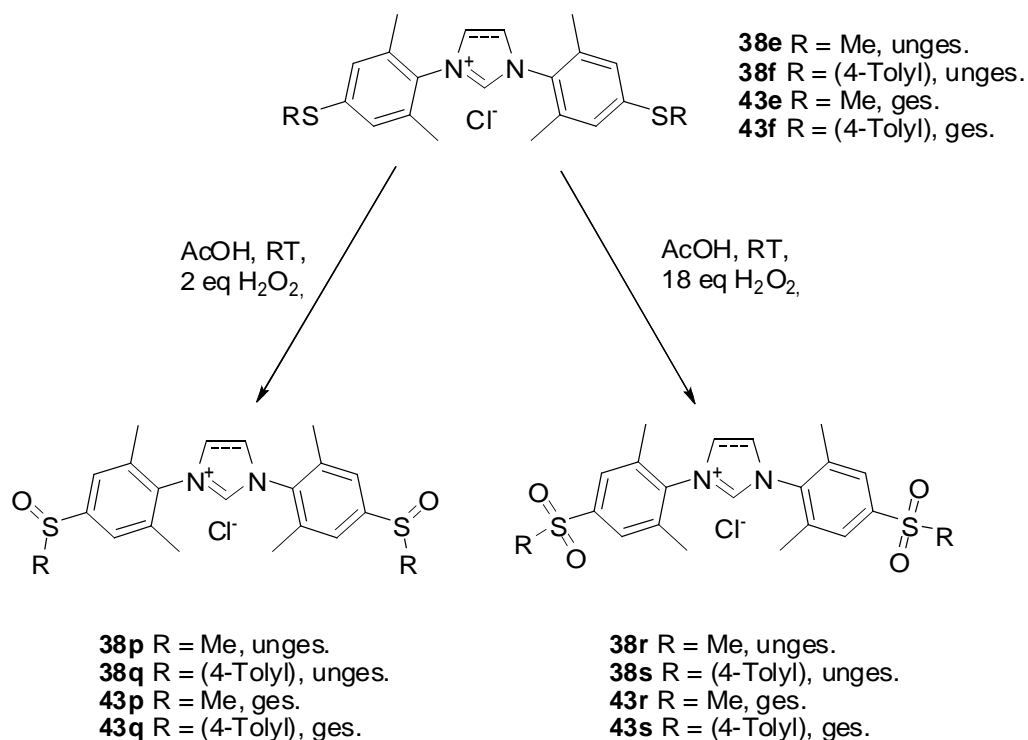
### 3.1.6 Synthesen der Imidazoliniumchloride

Die Synthese der Imidazoliniumchloride **43** nutzt als C<sub>1</sub>-Baustein Orthoameisensäure-triethylester. Hierzu wurde das jeweilige Diamindihydrochlorid **39b-k** in Orthoester als Reagenz und Reaktionsmedium suspendiert. Dieser wurde durch Zugabe einer katalytischen Menge Ameisensäure aktiviert. Da im Fall der Diamine **39a** und **39l-o** von den freien Ethylendiaminen ausgegangen wurde, musste NH<sub>4</sub>Cl als Chloridquelle zugesetzt werden.



### 3.1.7 Oxidation der schwefelhaltigen Azoliumsalze

Wie in den vorherigen Kapiteln beschrieben, konnte eine Reihe elektronisch variierten Azoliumsalzen dargestellt werden. Die gewählte Syntheseroute erlaubte allerdings nicht die Synthese von NHC-Vorläufern mit stark elektronenziehenden Substituenten. Dies stellt ein gewisses Manko dar, da zur Untersuchung der Komplexeigenschaften NHC-Liganden mit einem möglichst breiten Spektrum von stark elektronenziehenden bis stark elektronenschiebenden Substituenten synthetisiert werden sollte. Um dieses Ziel zu erreichen, wurden die schwefelfunktionalisierten Azoliumsalze **38e-f** und **43e-f** mit Wasserstoffperoxid oxidiert.

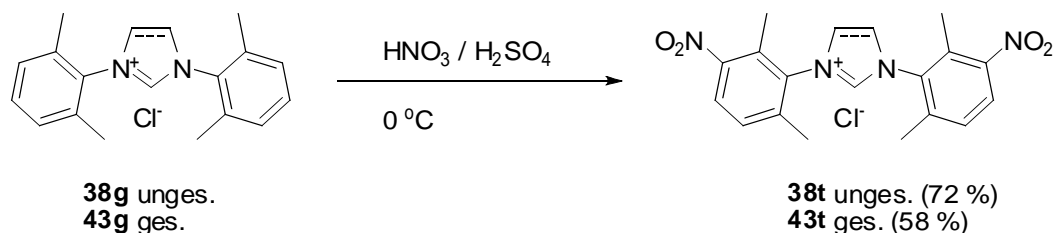


Diese Vorgehensweise bietet den Vorteil, dass sich die nahezu elektroneutrale Thioetherfunktion in die stark elektronenziehende Sulfon- bzw. Sulfoxid-Gruppe überführen lässt und somit aus bereits vorhandenen Präliganden sehr einfach neue, elektronisch völlig verschiedene Präliganden synthetisieren lassen. Bei geschickter Wahl der Reaktionsbedingungen gelang es, die Reaktion auf der Oxidationsstufe(IV) des Schwefels anzuhalten. Somit war es möglich, aus den thioetherfunktionalisierten Verbindungen **38e-f** und **43e-f** quantitativ die sulfoxidfunktionalisierten Azoliumsalze **38p-q** und **43p-q** bzw. die sulfonfunktionalisierten NHC-Vorläufer **38r-s** und **43r-s** zu erhalten.

### 3.1.8 Direkte Nitrierung der Azoliumsalze

Wie in **Kapitel 3.1.2** beschrieben, gelang die Kondensation von 4-Nitroanilin **36** mit Glyoxal aufgrund des stark desaktivierten Stickstoff nicht. Um trotzdem zu nitro-funktionalisierten Präliganden zu gelangen, wurde eine direkte Nitrierung der Azoliumsalze **39g** und **43g** in Erwägung gezogen. Dies erscheint zunächst wenig erfolgversprechend, da bezweifelt werden muss, dass die Fünf-Ring-Einheit der Azoliumsalze gegenüber den

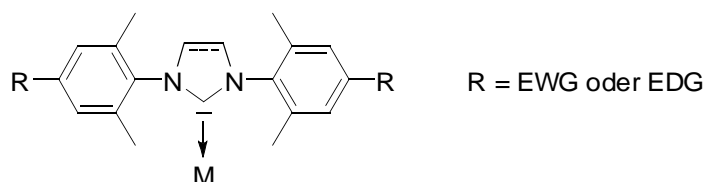
Nitrierbedingungen stabil ist. Nichtsdestotrotz konnten die Produkte **38t** und **43t** in guten Ausbeuten isoliert werden.



Es wurde ausschließlich die Substitution in *meta*-Position beobachtet. Die beiden Arylringe sind durch die Einbindung des Stickstoff in das elektronendefizitäre Imidazolium-System für die elektrophile Substitution deaktiviert, hieraus erklärt sich die Selektivität der Reaktion. Wird die Reaktionstemperatur zu hoch bzw. die Reaktionszeit zu lange gewählt, ist eine weitere Nitrierung zu beobachten. Somit sind auf diesem Weg die extrem elektronenarmen Tetranitroderivate zugänglich. Diese stellen eine ausgesprochen interessante Gruppe von elektronendefizitären Präliganden dar, deren Untersuchung im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht weiter verfolgt wurde.

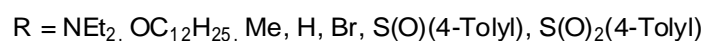
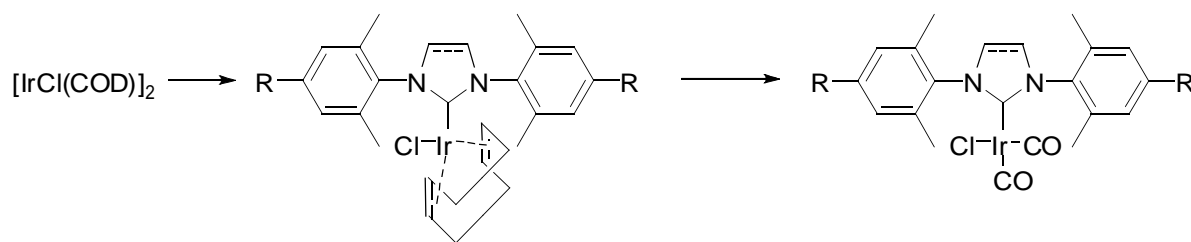
### 3.2 Iridium-NHC-Komplexe

Da die Synthese einer ganzen Reihe elektronisch variierten NHC-Liganden bei konstanter sterischer Belastung gelang, stellte sich zunächst folgende Frage: Wie lässt sich deren Donorvermögen, abhängig von der Natur des Restes R der NHC, quantitativ bestimmen? Oder anders formuliert: Wie ist der Einfluss auf das Donorvermögen, wenn R eine elektronenziehende Gruppe (EWG) oder eine elektronendonierende Gruppe (EDG) ist?



**Abbildung 3.1:** Donorvermögen der NHC.

Zur Klärung dieser Fragen sollten mit einer Auswahl der synthetisierten Liganden folgende Iridiumkomplexe dargestellt werden:



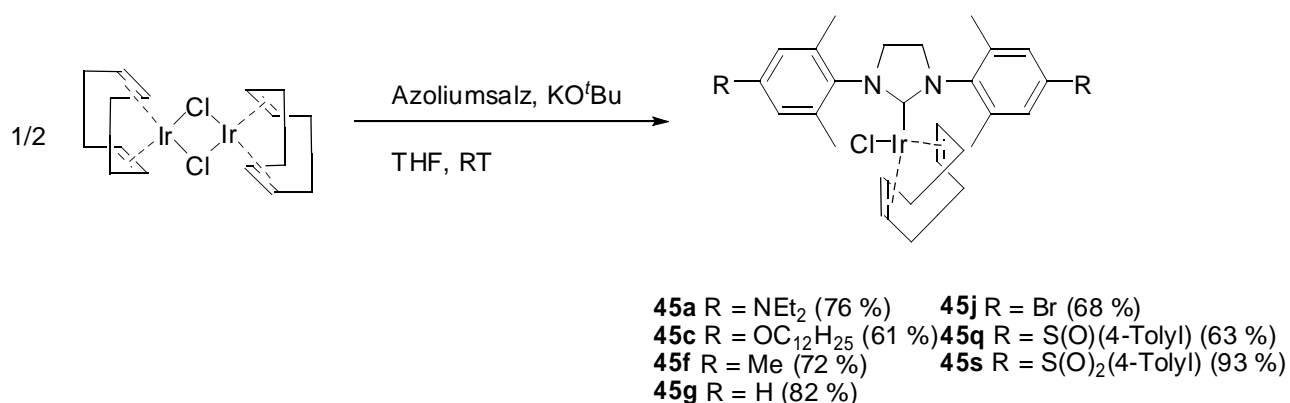
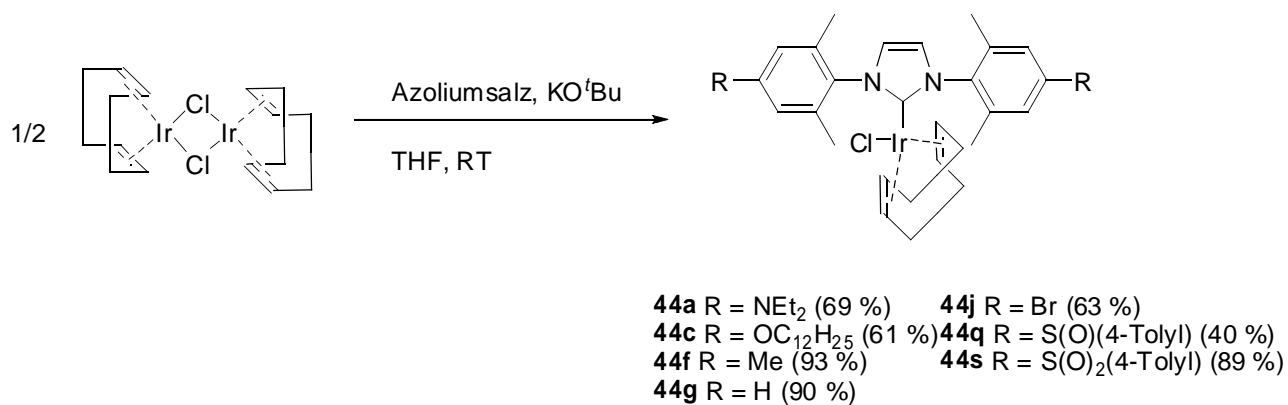
**Abbildung 3.2** Syntheseplan Iridiumkomplexe.

Ausgehend von  $[\text{IrCl}(\text{Cyclooctadien})]_2$  und den jeweiligen NHC-Liganden ließen sich Iridium-NHC-Cyclooctadien-Komplexe synthetisieren. Die weitere Umsetzung lieferte die entsprechenden Iridium-NHC-Carbonyl-Komplexe. Zunächst soll die Synthese der Cyclooctadien (COD) Komplexe diskutiert werden.

### 3.2.1 Synthese $[\text{IrCl}(\text{NHC})(\text{COD})]$

Nach einer von *Herrmann* vorgestellten Synthese wurden die Iridium(COD)-Komplexe von  $[\text{IrCl}(\text{COD})]_2$  ausgehend dargestellt.<sup>72</sup> Hierzu wurde dieser zweikernige Komplex mit den jeweiligen NHC-Liganden umgesetzt. Diese wurden *in situ* durch Deprotonierung der Azoliumsalze mit  $\text{KO}^t\text{Bu}$  generiert.

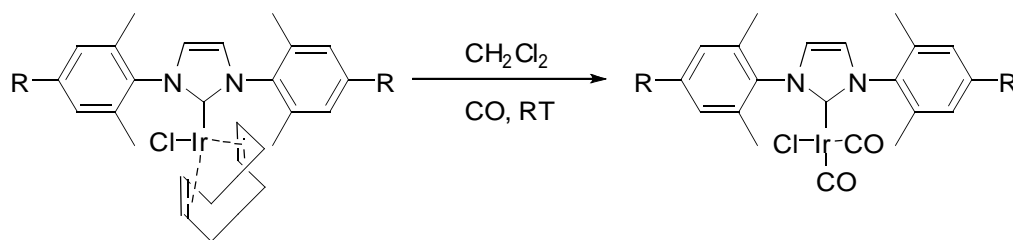
Die Iridium-Komplexe **44** und **45** wurden als gelbe, luftstabile Feststoffe in guten bis sehr guten Ausbeuten erhalten.



Die elektrochemischen Untersuchungen an dieser Gruppe von Verbindungen wird später diskutiert. Zunächst soll die folgende Umsetzung zu Carbonyl-Komplexen vorgestellt werden.

### 3.2.2 Synthese [IrCl(NHC)(CO)<sub>2</sub>]

Ausgehend von den vorher beschriebenen Iridium(COD)-Komplexen **44** und **45** ließen sich die entsprechenden Iridium-Carbonyl-Komplexe **46** und **47** darstellen. Dies geschieht mit Hilfe einer Substitution des labilen, zweizähligen Liganden COD durch zwei Carbonyl-Liganden durch das Einleiten von Kohlenmonoxid.

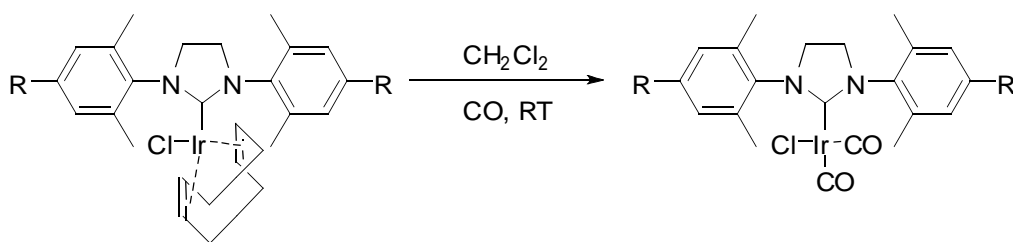


**44a** R = NEt<sub>2</sub>  
**44f** R = Me  
**44g** R = H

**44j** R = Br  
**44q** R = S(O)(4-Tolyl)  
**44s** R = S(O)<sub>2</sub>(4-Tolyl)

**46a** R = NEt<sub>2</sub> (80 %)  
**46f** R = Me (87 %)  
**46g** R = H (69 %)

**46j** R = Br (88 %)  
**46q** R = S(O)(4-Tolyl) (93 %)  
**46s** R = S(O)<sub>2</sub>(4-Tolyl) (98 %)



**45a** R = NEt<sub>2</sub>  
**45f** R = Me  
**45g** R = H

**45j** R = Br  
**45q** R = S(O)(4-Tolyl)  
**45s** R = S(O)<sub>2</sub>(4-Tolyl)

**47a** R = NEt<sub>2</sub> (95 %)  
**47f** R = Me (78 %)  
**47g** R = H (83 %)

**47j** R = Br (70 %)  
**47q** R = S(O)(4-Tolyl) (95 %)  
**47s** R = S(O)<sub>2</sub>(4-Tolyl) (96 %)

Somit standen nun die gewünschten Iridium-Komplexe zur Verfügung. Die Diskussion der elektrochemischen, spektroskopischen und kristallographischen Daten ist Thema des nächsten Kapitels.

### 3.2.3 Diskussion der experimentellen Daten der Iridiumkomplexe

#### 3.2.3.1 IR-Spektroskopie

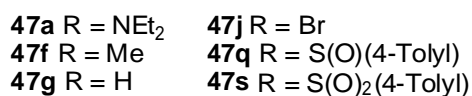
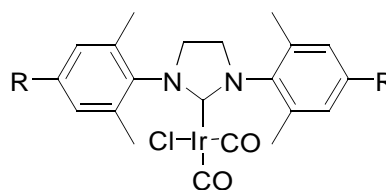
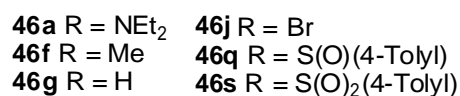
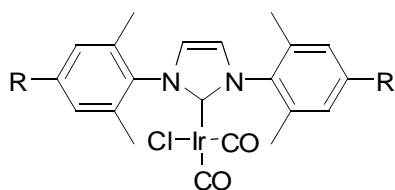
Ziel der Untersuchungen an den synthetisierten Iridiumkomplexen ist es, eine Aussage über die Donorfähigkeit der unterschiedlich substituierten NHC-Liganden zu erhalten.

Um die zahlreich vorhandenen Daten über die Donorfähigkeit verschiedener Liganden in Nickel-Carbonyl-Komplexen mit den Daten der im vorherigen Kapitel vorgestellten Iridium-

Carbonyl-Komplexe **46** und **47** vergleichen zu können, wurde nach *Crabtree* der *Tolman Electronic Parameter* (TEP) mittels folgender empirischer Formel berechnet:<sup>73</sup>

$$\text{TEP} = 0.722 \cdot \nu_{\text{average}}(\text{CO}) + 593 \text{ cm}^{-1} \quad \text{Gleichung 3.1}$$

Die beiden Carbonyl-Liganden ergaben zwei scharfe, charakteristische Banden im Bereich von 1980 bzw. 2070  $\text{cm}^{-1}$ , aus deren arithmetischem Mittel ( $\nu_{\text{average}}$ ) der entsprechende TEP berechnet wurde.



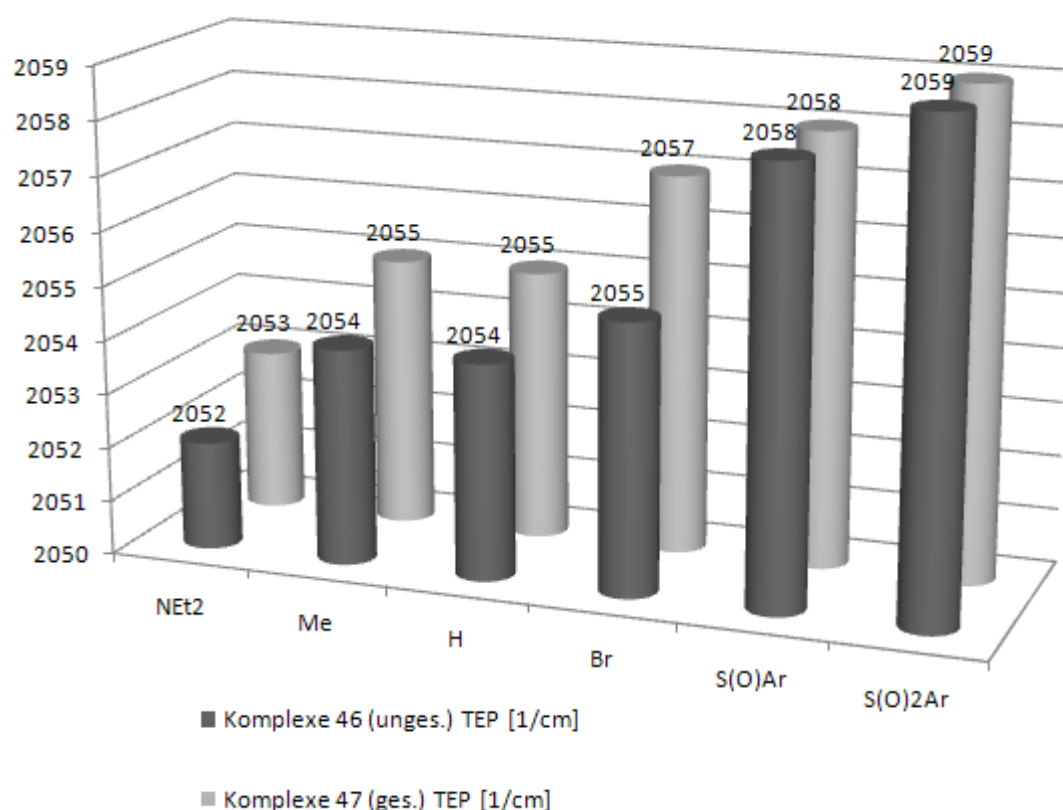
Die für die Komplexe **46** und **47** gemessenen Banden und die daraus berechneten TEP sind in **Tabelle 3.1** gezeigt.

R =	Komplex	$\nu$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	TEP [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Komplex	$\nu$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	TEP [ $\text{cm}^{-1}$ ]
NEt <sub>2</sub>	<b>46a</b>	1978 / 2064	2052	<b>47a</b>	1979 / 2065	2053
Me	<b>46f</b>	1980 / 2066	2054	<b>47f</b>	1981 / 2068	2055
H	<b>46g</b>	1981 / 2067	2054	<b>47g</b>	1981 / 2069	2055
Br	<b>46j</b>	1982 / 2069	2055	<b>47j</b>	1984 / 2071	2057
S(O)Ar	<b>46q</b>	1984 / 2073	2058	<b>47q</b>	1985 / 2073	2058
S(O) <sub>2</sub> Ar	<b>46s</b>	1985 / 2074	2059	<b>47s</b>	1986 / 2075	2059

**Tabelle 3.1:** TEP der Komplexe **46** und **47**, Ar = (4-Tolyl).

Vergleicht man die aus den IR-Banden berechneten TEP, lassen sich folgende Schlussfolgerungen ziehen: Die Komplexe **46** zeigen generell geringfügig niedrigere TEP-Werte als die Komplexe **47** bei gleichem Rest R. Dies lässt auf ein größeres Donorvermögen der ungesättigten NHC-Liganden im Vergleich zu ihren gesättigten Analoga schließen. Ein deutlich größerer Effekt tritt jedoch zu Tage, betrachtet man die TEP-Werte bei einer Variation der Reste R.





**Diagramm 3.1:** Graphische Darstellung der TEP aus **Tabelle 3.1**.

Vergleicht man die Werte innerhalb der Reihe der Komplexe mit ungesättigtem Liganden **46**, so zeigt sich eine Zunahme der Werte von 2052 cm<sup>-1</sup> (R = NET<sub>2</sub>) bis auf 2059 cm<sup>-1</sup> (R = S(O)<sub>2</sub>Ar). Dies geht mit einer deutlichen Abnahme des Donorvermögens der entsprechenden Liganden einher. Das identische Bild ergibt sich für die Reihe der gesättigten Liganden in den Komplexen **47**.

Eine wichtige Schlussfolgerung ist, dass die Art des Liganden (ungesättigt / gesättigt) nur einen marginalen Einfluss auf das Donorvermögen der NHC-Liganden hat, die Variation des Restes R führt dagegen zu einem deutlich größeren Effekt. Um dies zu verdeutlichen, wurden die erhaltenen TEP gegen die entsprechenden *Hammitt-Parameter*<sup>74</sup> der verschiedenen Substituenten R aufgetragen.

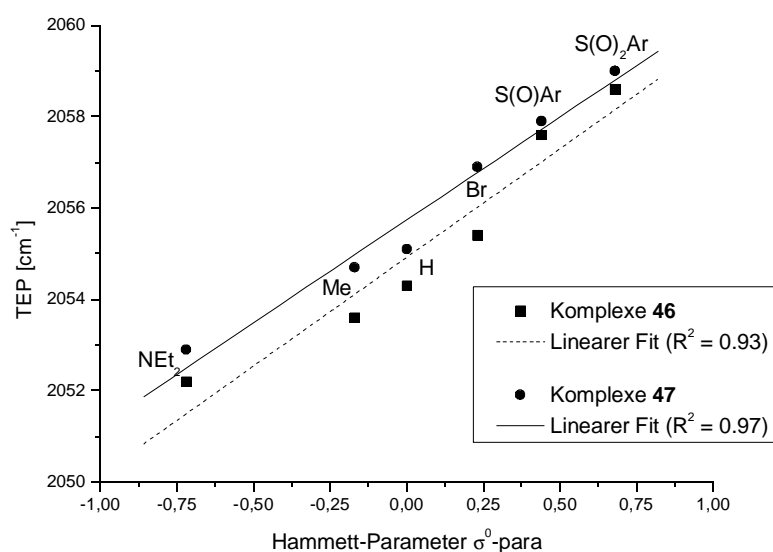
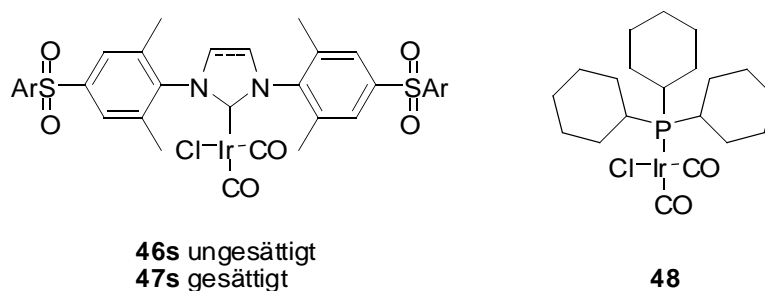


Abbildung 3.3: Auftragung TEP gegen *Hammett*-Parameter.

Hier zeigt sich eine gute Korrelation zwischen den bestimmten TEP und dem *Hammett*-Parameter  $\sigma^0$ -para der zugehörigen Reste R.

Vergleicht man die TEP der dargestellten NHC-Komplexe mit analogen Phosphin-Komplexen findet man identische Werte für die dargestellten Komplexe **46s** bzw. **47s** ( $R = S(O)_2Ar$ ) und dem Tricyclohexylphosphin-Komplex **48**. Bei den  $S(O)_2Ar$  substituierten NHC ist somit das Donorvermögen soweit herabgesetzt, dass es den Donoreigenschaften von Tricyclohexylphosphin entspricht.



Eine weitere wichtige Schlussfolgerung ist, dass sich durch Variation des Restes R an den Arylringen der NHC-Liganden die Donoreigenschaften des Liganden einstellen lassen, also quasi ein „Tuning“ vorgenommen werden kann.

Diese Ergebnisse basieren bisher ausschließlich auf den aus der IR-Spektroskopie gewonnen TEP-Werten. Um die Erkenntnisse zu untermauern, wurden die Untersuchungen der Komplexe mit einer zweiten Methode durchgeführt, der Cyclovoltammetrie.

---

### 3.2.3.2 Cyclovoltammetrie

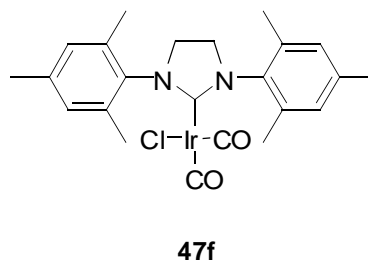
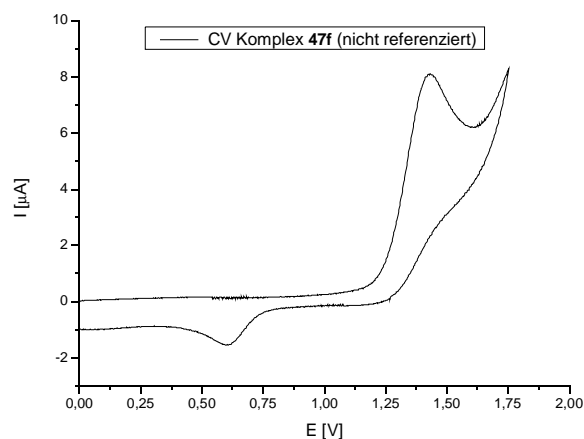
---

Zur Bestätigung der aus der IR-Spektroskopie gewonnenen Erkenntnisse wurden die dargestellten Iridium-Komplexe mittels Cyclovoltammetrie (CV) untersucht. Dies geschah mit der Fragestellung: Lässt sich ein ähnlicher Einfluss der Reste R auf das Redoxpotential des Zentralmetalls wie auf die Streckschwingung der Carbonyl-Liganden beobachten?

Vor dem Hintergrund dieser Fragestellung wurde zunächst ein Cyclovoltammogramm der Verbindung **47f** aufgenommen. Wie in **Abbildung 3.4** gezeigt, ist eine deutliche Differenz zwischen Oxidations- und Reduktionswelle ( $\Delta E$ ) zu beobachten. Diese Differenz ist ein wichtiges Kriterium für die Reversibilität des Redoxprozesses. Idealerweise gilt dieser als reversibel bei  $\Delta E = 56.5 \text{ mV}$  ( $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ) für einen Ein-Elektronen-Prozess.<sup>75</sup> Bei realen Messungen sind Separationen kleiner 100 mV akzeptabel und gelten als quasi-reversibel.

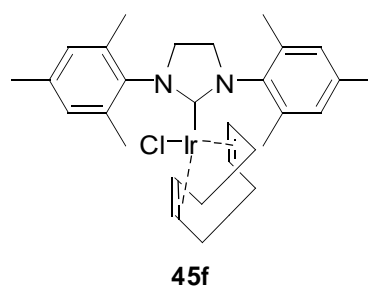
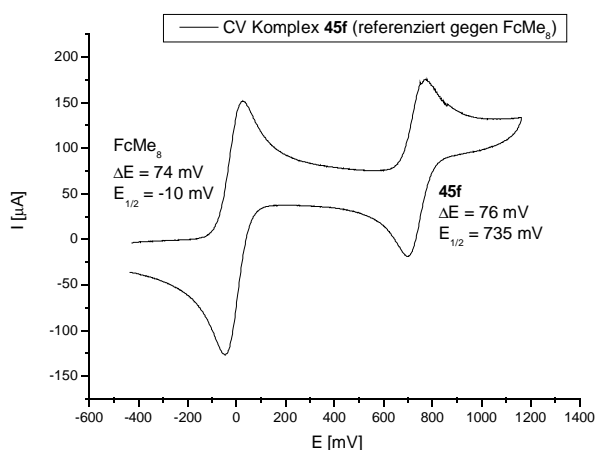
Nach dieser Bedingung musste somit festgestellt werden, dass für Verbindung **47f** (**Abbildung 3.4**) kein reversibler Redoxprozess zu beobachten ist. Ursache hierfür könnte der Verlust eines Carbonyl-Liganden nach der Oxidation sein, weshalb eine extrem verschobene Reduktionswelle zu beobachten ist.

---



**Abbildung 3.4:** Cyclovoltammogramm Verbindung **47f**.

Da aus den Cyclovoltammogrammen der Carbonyl-Komplexe **46** und **47** keine brauchbaren Informationen gewonnen werden konnten, wurden die Cyclooctadien-Komplexe **44** und **45** untersucht. Diese zeigten reversible Redoxprozesse, so dass die Halbstufenpotentiale ( $E_{1/2}$ , arithmetisches Mittel aus dem Maximum der Oxidations- und Reduktionswelle) der Verbindungen bestimmt werden konnten. Als Beispiel ist das Cyclovoltammogramm der Verbindung **45f** in **Abbildung 3.5** gezeigt. Alle Cyclovoltammogramme wurden gegen Octamethylferrocen (-10 mV) referenziert und sind im Anhang beigefügt.



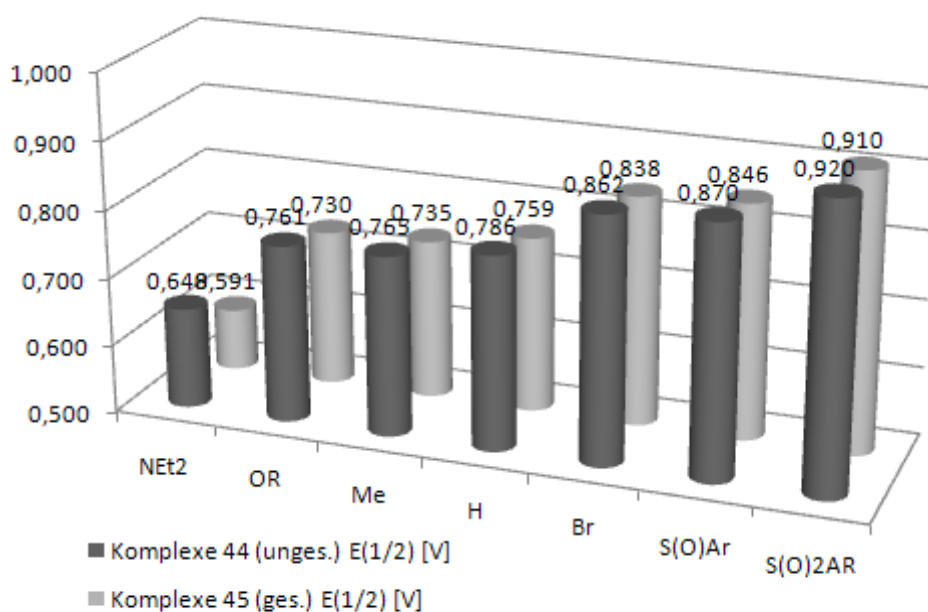
**Abbildung 3.5:** Cyclovoltammogramm Verbindung **45f**.

Die erhaltenen Halbstufenpotentiale aller Cyclooctadien-Komplexe **44** und **45** sind in **Tabelle 3.2** gezeigt.

R =	Komplex	$E_{1/2}$ [V] ( $\Delta E$ [mV])	Komplex	$E_{1/2}$ [V] ( $\Delta E$ [mV])
NEt <sub>2</sub>	<b>44a</b>	0.648 (80)	<b>45a</b>	0.591 (68)
OC <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	<b>44c</b>	0.761 (80)	<b>45c</b>	0.730 (86)
Me	<b>44f</b>	0.765 (80)	<b>45f</b>	0.735 (76)
H	<b>44g</b>	0.786 (78)	<b>45g</b>	0.759 (77)
Br	<b>44j</b>	0.862 (78)	<b>45j</b>	0.838 (82)
S(O)Ar	<b>44q</b>	0.870 (72)	<b>45q</b>	0.846 (86)
S(O) <sub>2</sub> Ar	<b>44s</b>	0.920 (80)	<b>45s</b>	0.910 (76)

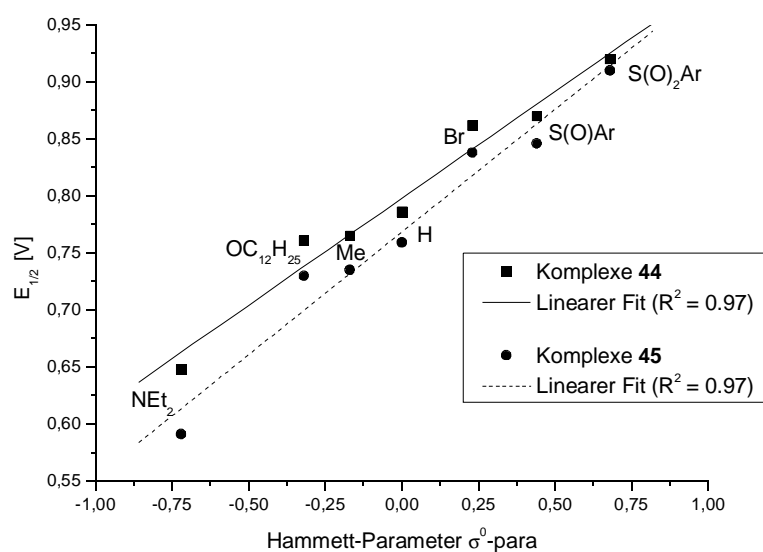
**Tabelle 3.2:** Halbstufenpotential ( $E_{1/2}$ ) und Differenz Oxidations- und Reduktionswelle ( $\Delta E$ ) der Komplexe **44** und **45**.

Betrachtet man zunächst die Komplexe mit ungesättigtem Liganden **44** und gesättigtem Liganden **45**, stellt man fest, dass die jeweiligen Verbindungen **44** ein anodischeres Redoxpotential aufweisen als die Verbindungen **45** bei gleichem Rest R. Die Differenz der Potentiale ist für die Komplexe **44a** und **45a** ( $R = \text{NEt}_2$ ) maximal (ca. 50 mV) und nimmt kontinuierlich zu den Komplexen **44s** und **45s** ( $R = \text{S(O)}_2\text{Ar}$ ) hin ab (10 mV).



**Diagramm 3.2:** Graphische Darstellung Halbstufenpotential  $E_{1/2}$  der Komplexe **44** und **45**.

Innerhalb der Reihe der Komplexe **44** steigt das Halbstufenpotential von der stark elektronendonierenden Gruppe  $\text{NEt}_2$  im Komplex **44a** (0.648 V) zu der stark elektronenziehenden Gruppe  $\text{S(O)}_2\text{Ar}$  im Komplex **44s** (0.920 V) hin deutlich an. Das gleiche Bild ergibt sich innerhalb der Reihe der Komplexe **45**. Um dies zu verdeutlichen, wurden die gemessenen Redoxpotentiale gegen die jeweiligen *Hammett-Parameter* der Reste R aufgetragen. Hier zeigt sich eine sehr gute Korrelation zwischen den Halbstufenpotentialen und dem jeweiligen *Hammett-Parameter*  $\sigma^0\text{-para}$  des 4-R Substituenten.



**Abbildung 3.6:** Auftragung Halbstufenpotentiale  $E_{1/2}$  gegen Hammett-Parameter.

Die erhaltenen Messdaten der Komplexe **44s** ( $E_{1/2} = 0.920$  V;  $\Delta E = 80$  mV) und **45s** ( $E_{1/2} = 0.910$  V;  $\Delta E = 76$  mV) wurden mit dem Halbstufenpotential des entsprechenden Tricyclohexylphosphin-Komplex **49** ( $E_{1/2} = 0.948$  V;  $\Delta E = 94$  mV) verglichen. Dieser weist somit ein geringfügig höheres Redoxpotential als die Komplexe **44s** und **45s** auf. Hier zeigt sich erneut die Ähnlichkeit der Donoreigenschaften von Tricyclohexylphosphin und den mit elektronenziehenden Resten R versehenen NHC-Liganden.



### 3.2.3.3 Einkristallstrukturanalysen

Die kristallographischen Untersuchungen wurden mit folgender Fragestellung durchgeführt: Hat die Variation des Restes R einen Einfluss auf die Struktur der Komplexe im Festkörper? Hierzu wurden Einkristalle der Verbindungen **45a** ( $R = \text{NEt}_2$ ) und **45g** ( $R = \text{H}$ ) untersucht.

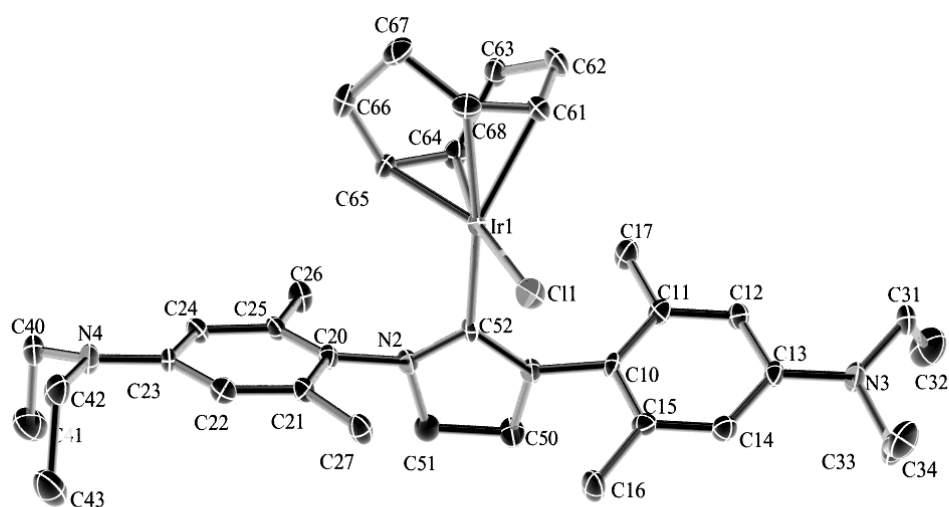


Abbildung 3.7: Kristallstruktur **45a**.

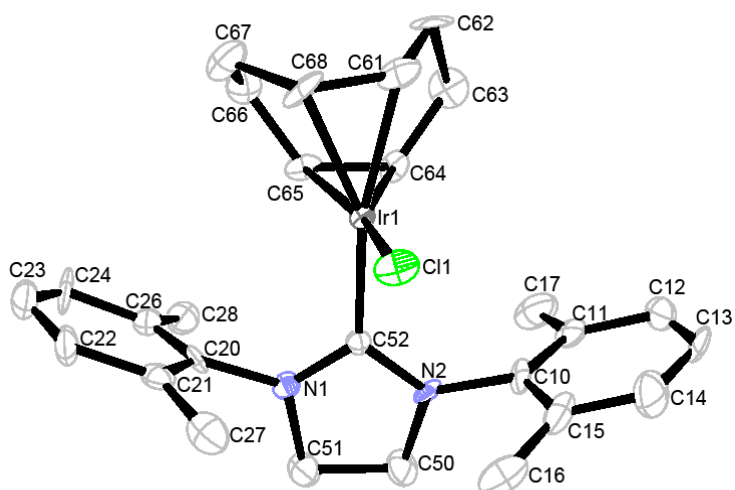


Abbildung 3.8: Kristallstruktur **45g**.

Der Abstand NHC-Kohlenstoff zu Iridium (C52-Ir1) ist in beiden Strukturen annähernd gleich. Er beträgt 205.0 pm (**45a**) bzw. 205.7 pm (**45g**). Unterschiede existieren dagegen in der Orientierung der Arylringe. Diese sind in **Abbildung 3.8** deutlich Richtung Iridium-Zentrum geneigt, in **Abbildung 3.7** dagegen nicht. Dies wird durch den Abstand C13-C23 verdeutlicht. Dieser beträgt 574 pm (**45a**) bzw. 527 pm (**45g**). Ob dies allerdings tatsächlich auf den elektronischen Einfluss von R zurückzuführen ist, bleibt zweifelhaft. Wahrscheinlicher erscheinen unterschiedliche Packungseffekte durch die Flexibilität der Ringe.

---

### 3.2.3.4 Schlussfolgerungen

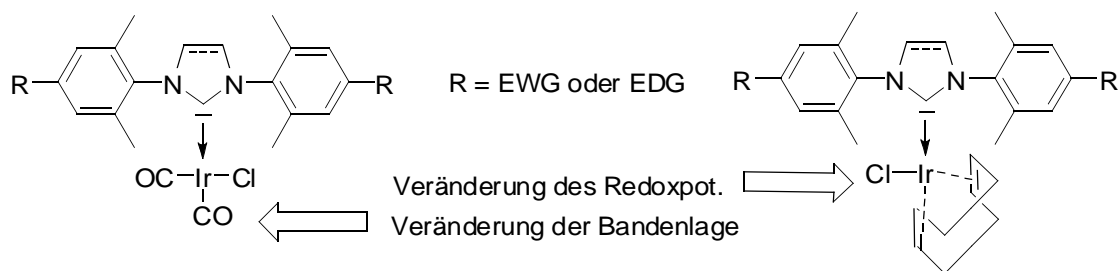
---

Vergleicht man nun die Ergebnisse aus den in den vorherigen Kapiteln beschriebenen spektroskopischen bzw. elektrochemischen Untersuchungen, stellt man fest, dass sich für beide Methoden eine sehr gute Korrelation zwischen der Messgröße ( $\nu(\text{CO})$ ,  $E_{1/2}$ ) und den elektronischen Eigenschaften der Substituenten am NHC-Liganden ergibt.

Die Bestimmung der IR-Schwingungen in Carbonyl-Komplexen ist seit Langem eine etablierte Methode zur Quantifizierung des Donorvermögens eines Liganden. Die in den vorherigen Kapiteln beschriebenen Resultate zeigen, dass elektronisch unterschiedliche Reste R am NHC-Liganden einen Einfluss auf die Streckschwingung der Carbonyl-Liganden in den Komplexen **46** und **47** haben. So führen elektronendonierende Gruppen (EDG) zu einer Verringerung der TEP und somit zu einer Erhöhung der Donorstärke. Elektronenziehende Gruppen (EWG) erhöhen die TEP und verringern die Donorstärke des NHC-Liganden. In den Komplexen **46s** und **47s** mit stark elektronenziehendem Rest ( $\text{R} = \text{S}(\text{O})_2\text{Ar}$ ) ist das Donorvermögen sogar soweit herabgesetzt, dass diese Liganden dieselbe Donorstärke wie Tricyclohexylphosphin aufweisen. Vergleicht man Komplexe mit ungesättigtem und gesättigtem Liganden bei gleicher Substitution, ist ein wesentlich kleinerer Einfluss zu konstatieren. Dies überrascht, da die Veränderung in der Fünfring-Einheit der Liganden eine größere räumliche Nähe zu dem Carben-Kohlenstoff besitzt als die Substituenten am Arylring der NHCs. Die räumlich deutlich weiter entfernten Substituenten verursachen aber einen deutlich größeren Effekt.

---





**Abbildung 3.9:** R beeinflusst Redoxpotential bzw. Bandenlage CO-Schwingung.

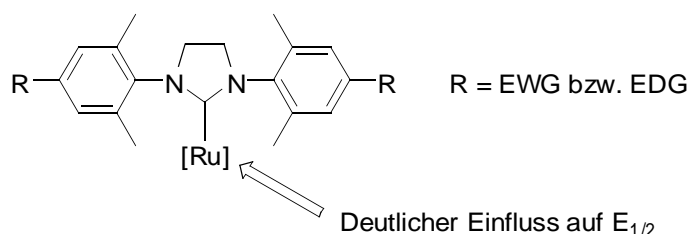
Die in den vorherigen Kapiteln vorgestellten Resultate der elektrochemischen Untersuchungen zeigen, dass das Halbstufenpotential der Iridium-Cyclooctadien-Komplexe **44** und **45** ebenfalls direkt von der elektronischen Natur des Restes R abhängt. Hier führt ein elektronendonierender Rest R zu einer Verringerung des Halbstufenpotential, elektronenziehende Gruppen erhöhen dieses. Die Art des NHC - gesättigt oder ungesättigt - hat keinen nennenswerten Einfluss auf das Redoxpotential.

Bei beiden beschriebenen Methoden hängen die jeweiligen Messgrößen direkt von der Natur des Substituenten R ab. Aufgrund dieser Tatsache kann die Messung des Halbstufenpotentials in  $[\text{IrCl}(\text{COD})(\text{NHC})]$ -Komplexen als Methode zur Bestimmung des Donorvermögens der jeweiligen NHC-Liganden angesehen werden. Setzt man die Größe des beobachteten Effekts in Relation zu der Messungenauigkeit der jeweiligen Methode, scheint die Bestimmung des Redoxpotentials der Messung der Carbonyl-Bandenlage überlegen zu sein. Die bestimmten TEP zeigen eine Differenz von ca.  $6 \text{ cm}^{-1}$  zwischen dem stärksten elektronendonierenden ( $\text{R} = \text{NEt}_2$ ) und dem stärksten elektronenziehenden Substituenten ( $\text{R} = \text{S}(\text{O})_2\text{Ar}$ ). Bei einem Fehler von  $0.5 \text{ cm}^{-1}$  entspricht dies dem zwölfwachen der Messungenauigkeit. Für die Bestimmung der Halbstufenpotentiale ergibt dieselbe Rechnung bei einer Effektgröße von ca. 300 mV und einem Fehler von 5 mV das 60fache der Messungenauigkeit.

Ein weiterer Vorteil ist, dass beide Methoden sehr leicht kombiniert werden können. Zur Synthese der für die IR-spektroskopische Methode benötigten Carbonyl-Komplexe wird von den entsprechenden Cyclooctadien-Komplexen ausgegangen, aus diesen können die elektrochemischen Daten bestimmt werden.

### 3.3 Ruthenium-Komplexe (*Grubbs-II*-Typ)

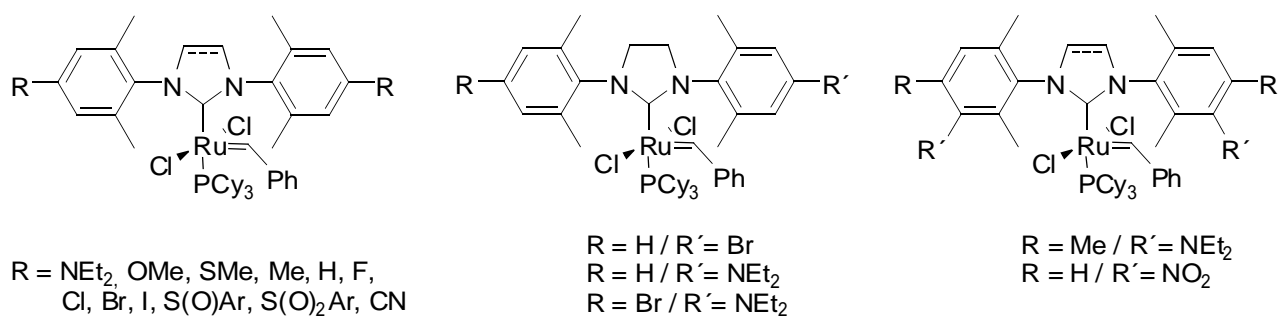
Eine Variation der Substituenten am NHC hat, wie in **Kapitel 1.5** beschrieben, einen deutlichen Einfluss auf das Halbstufenpotential des Zentralmetall der *Grubbs-II*-Komplexe.



**Abbildung 3.10** Variation von R verändert  $E_{1/2}$ .

Zur genaueren Untersuchung dieses Effekts sollte, mit den in **Kapitel 3.1** beschriebenen Liganden, eine große Breite an elektronisch variierten *Grubbs-II*-Komplexen synthetisiert werden.

Diese Komplexe sollten hinsichtlich ihrer elektrochemischen, spektroskopischen und kristallographischen Eigenschaften untersucht werden. Des Weiteren sollte der Einfluss des Restes R auf die katalytische Aktivität der Komplexe bestimmt werden.

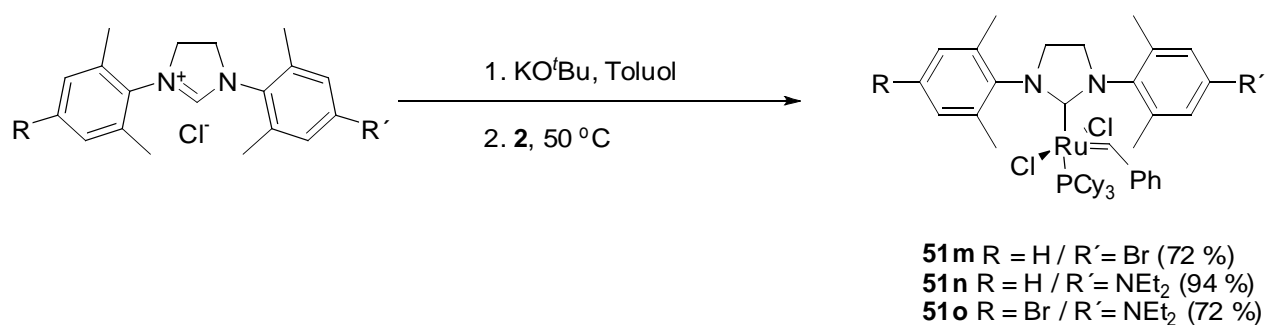
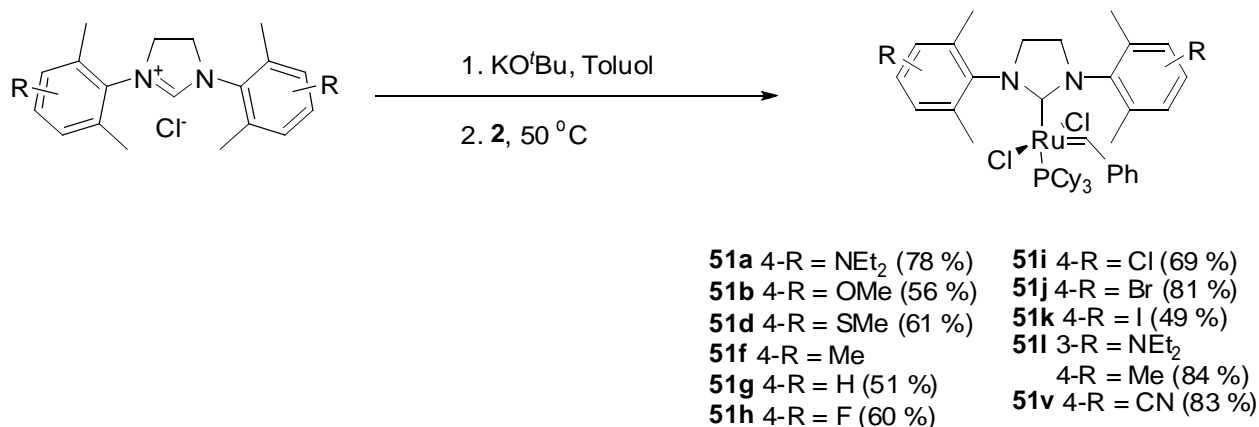
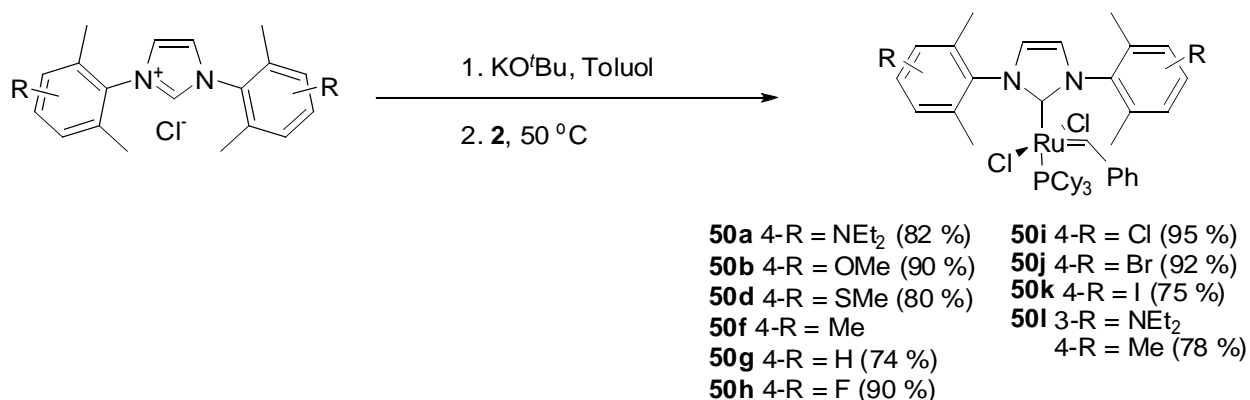


**Abbildung 3.11** Zielverbindungen *Grubbs-II*-Komplexe.

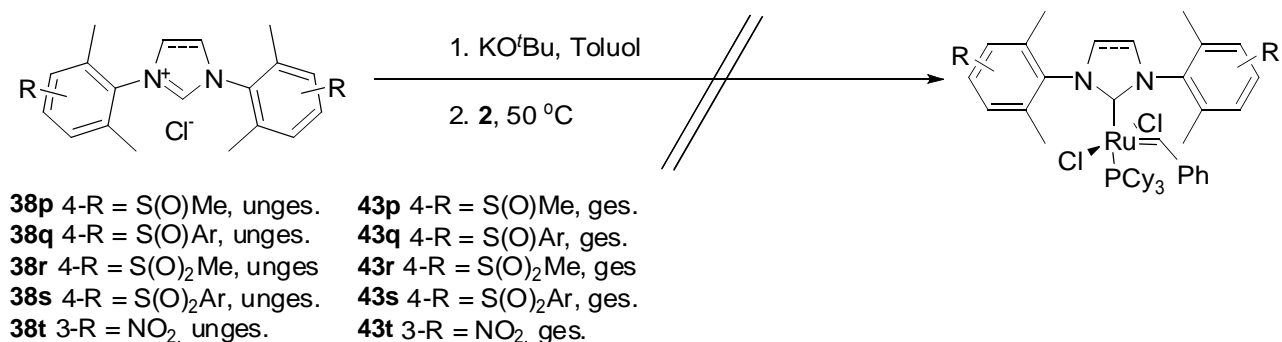
Zunächst wird im folgenden Kapitel die Synthese der Komplexe beschrieben.

### 3.3.1 Synthese Grubbs-II-Komplexe

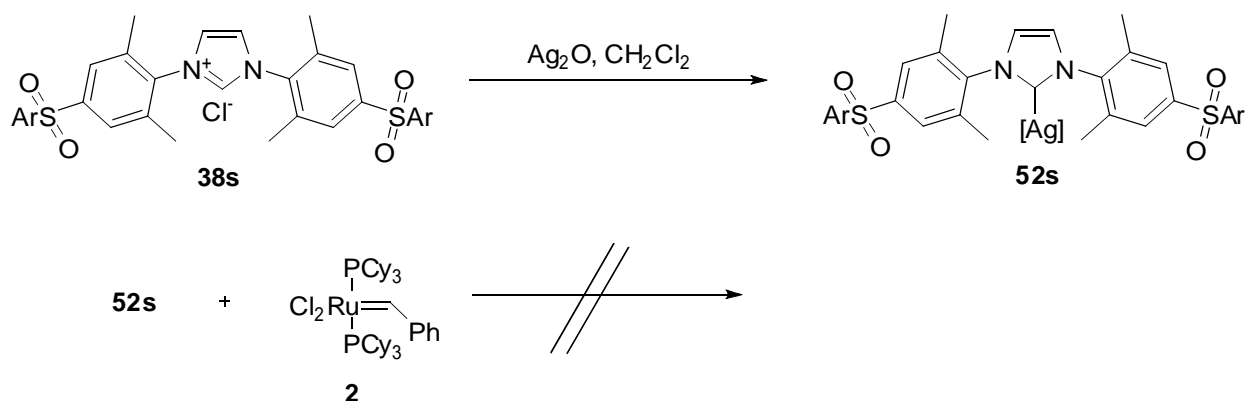
Die Synthese der *Grubbs*-II-Komplexe geht von den jeweiligen Azoliumsalsen als Vorläufer der gewünschten NHC aus. Die Salze wurden mit KO<sup>t</sup>Bu in Toluol deprotoniert und die so *in situ* generierten NHC-Liganden wurden anschließend mit *Grubbs 1<sup>st</sup> Generation Catalyst 2* umgesetzt. Die *Grubbs*-Komplexe **50** bzw. **51** wurden so in moderaten bis sehr guten Ausbeuten erhalten.



Generell lassen sich für die ungesättigten Komplexe **50** bessere Ausbeuten beobachten, als für die gesättigten Komplexe **51**. Zur Reinigung wurden die Rohprodukte nach Reaktionsende säulenchromatographisch isoliert, hierbei ließ sich ein Unterschied in der Stabilität der Komplexe beobachten. Die Verbindungen **51** neigen im Verlauf der Chromatographie eher zur Zersetzung als die Komplexe **50**. Somit erklärt sich möglicherweise die niedrigere Ausbeute für die gesättigten Komplexe **51**. Die folgenden NHC-Vorläufer ließen sich unter den oben gezeigten Bedingungen nicht zu den gewünschten *Grubbs*-Komplexe umsetzen:

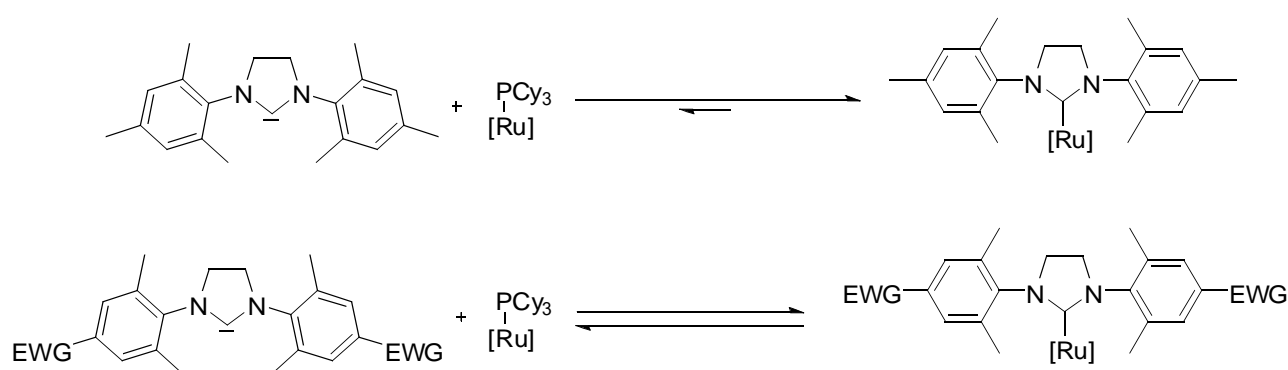


Eine andere Möglichkeit zu den gewünschten Komplexen zu gelangen, ist die Synthese eines Silber-NHC-Komplexes, welcher anschließend als Carben-Überträger fungiert. Dieser Weg wurde beispielhaft mit Ligand **38s** beschrieben. Die Synthese von Silber-Komplex **52s** gelang, alle Versuche das Carben auf Komplex **2** zu übertragen schlugen jedoch fehl.



Alle Experimente, die Liganden **38p-t** und **43p-t** zu den entsprechenden Grubbs-Komplexen umzusetzen führten nicht zum Erfolg. Allen gemeinsam ist ein stark

elektronenziehender Rest in 4-Position. Deshalb liegt zunächst die Vermutung nahe, dass die Ursache für die fehlgeschlagenen Experimente in der speziellen Natur von 4-R zu suchen ist. Wie in **Kapitel 3.2** diskutiert wurde, ist das Donorvermögen der Liganden durch stark elektronenziehende Reste herabgesetzt. Es konnte gezeigt werden, dass die Liganden **38s** bzw. **43s** eine ähnliche Donorstärke wie Tricyclohexylphosphin aufweisen. Somit dürfte das Gleichgewicht der Ligandenaustauschreaktion in **Schema 3.1** deutlich stärker auf der Seite der Edukte liegen, als dies bei elektroneutralen oder elektronendonierenden Gruppen der Fall ist.



**Schema 3.2:** Ligandenaustauschreaktion NHC und  $\text{PCy}_3$ ; EWG = elektronenziehende Gruppe.

Allerdings konnte auch bei Reaktionskontrollen nie die Bildung der gewünschten Produkte beobachtet werden. Wenn das Misslingen der Reaktion auf eine ungünstigere Gleichgewichtseinstellung zurückzuführen wäre, so sollte das Produkt zumindest in geringen Mengen nachweisbar sein. Ebenfalls gegen diese Hypothese spricht, dass die Synthese mit NHC **43v** mit dem stark elektronenziehenden Rest  $-\text{CN}$  gelang.

Somit standen eine ganze Reihe von Komplexen mit elektronisch variierten Liganden zur Verfügung. Im folgenden Kapitel wird zunächst die UV/VIS-spektroskopische Untersuchung einer Auswahl der *Grubbs-II*-Komplexe beschrieben.

### 3.3.2 UV/VIS-Spektroskopie *Grubbs*-II-Komplexe

Einige der dargestellten Verbindungen wurden mittels UV/VIS-Spektroskopie untersucht. Dies geschah mit der Fragestellung: Hat die Variation der Substituenten einen Einfluss auf das Maximum der Absorption im sichtbaren Bereich? Das UV/VIS-Spektrum wurde in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gemessen und die Wellenlänge ( $\lambda_{\text{max}}$ ) bei maximaler Absorption ( $A$ ) bestimmt. Die Schichtdicke der Küvette ( $d$ ) betrug 1 cm. Hieraus erhält man mit Hilfe des *Lambert-Beerschen-Gesetz* den molaren Absorptionskoeffizienten ( $\epsilon$ ). Die Ergebnisse sind in **Tabelle 3.3** aufgeführt.

$$\epsilon = \frac{A}{\lambda_{\text{max}} \times d}$$

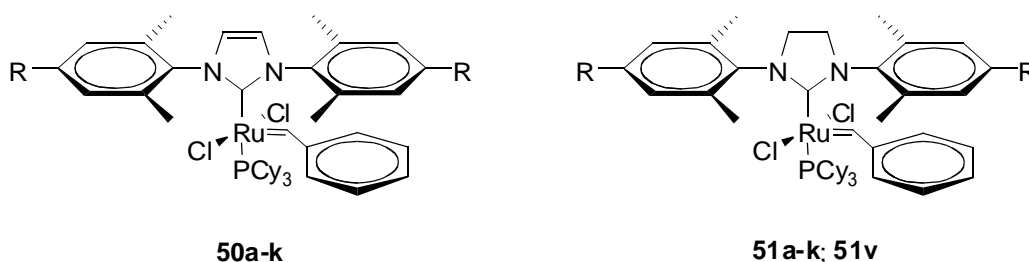
R / R'	Komplex	$\lambda_{\text{max}}$ [nm] ( $\epsilon$ [Lmol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ])	Komplex	$\lambda_{\text{max}}$ [nm] ( $\epsilon$ [Lmol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ])
R = R' = NEt <sub>2</sub>	<b>50a</b>	499 (280)	<b>51a</b>	493 (193)
R = R' = OMe	<b>50b</b>	502 (357)	<b>51b</b>	501 (253)
R = R' = H	<b>50g</b>	504 (146)	<b>51g</b>	502 (169)
R = R' = Cl	<b>50i</b>	503 (273)	<b>51i</b>	501 (221)
R = R' = I	<b>50k</b>	504 (212)	<b>51k</b>	497 (240)
R = R' = CN	-	-	<b>51v</b>	498 (364)
R = Br / R' = NEt <sub>2</sub>	-	-	<b>51o</b>	505 (338)

**Tabelle 3.3:** Wellenlänge bei maximaler Absorption ( $\lambda_{\text{max}}$ ), molarer Absorptionskoeffizient ( $\epsilon$ ).

Die Ergebnisse zeigen hier in Anbetracht der Messungenauigkeit von ca. 1 nm einen sehr geringen Einfluss des Restes R auf das Maximum der Absorption. Einzig die Komplexe **50a** und **51a** heben sich etwas ab, sie zeigen ein geringeres Maximum als die übrigen Komplexe. Verbindung **51a** deutlicher als **50a**. Dies deckt sich in gewissem Maße mit dem optischen Eindruck der Substanzen: Während die *Grubbs*-II-Komplexe in der Regel rote bis pinkfarbene Feststoffe darstellen, erscheinen die Komplexe **50a** und **51a** braun.

### 3.3.3 Elektrochemie der *Grubbs*-II-Komplexe

Die dargestellten *Grubbs*-II-Komplexe wurden mittels Cyclovoltammetrie und Square Wave Voltammetrie untersucht und zeigten reversible Redoxprozesse. Alle Cyclovoltammogramme und Square Wave Voltammogramme sind im Anhang beigefügt, die Ergebnisse für die symmetrisch in 4-Position substituierten Komplexe sind in **Tabelle 3.4** dargestellt:

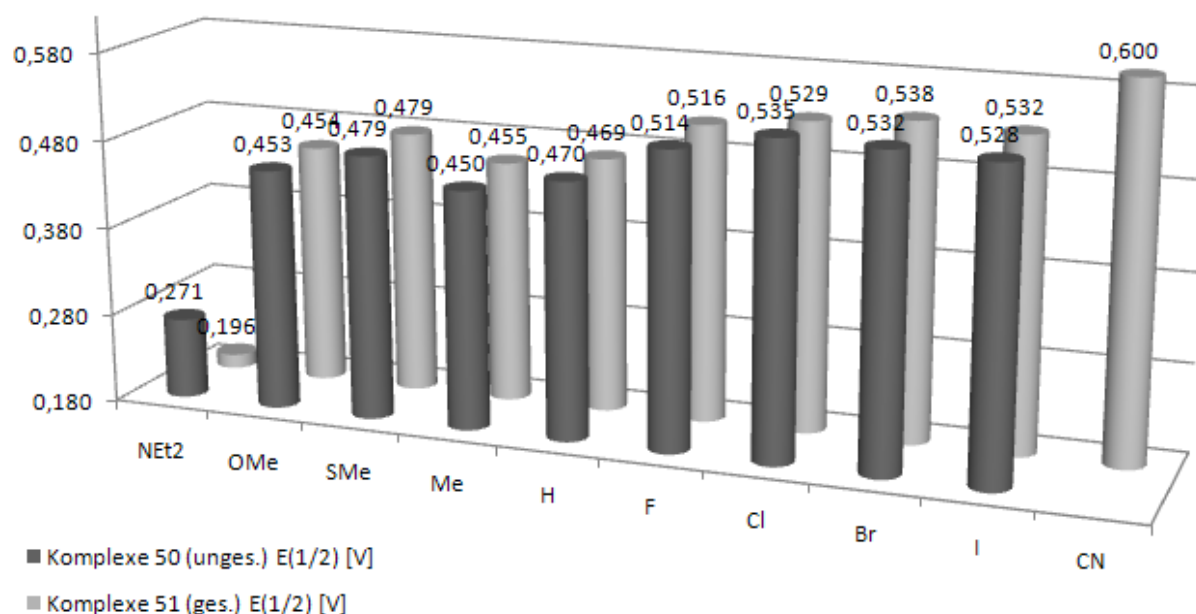


R =	Komplex	$E_{1/2}$ [V] ( $\Delta E$ [mV])	Komplex	$E_{1/2}$ [V] ( $\Delta E$ [mV])
NEt <sub>2</sub>	<b>50a</b>	0.271 (80)	<b>51a</b>	0.196 (83)
OMe	<b>50b</b>	0.453 (76)	<b>51b</b>	0.454 (74)
SMe	<b>50d</b>	0.479 (71)	<b>51d</b>	0.479 (76)
Me	<b>50f</b>	0.450 (77)	<b>51f</b>	0.455 (76)
H	<b>50g</b>	0.470 (85)	<b>51g</b>	0.469 (81)
F	<b>50h</b>	0.514 (82)	<b>51h</b>	0.516 (78)
Cl	<b>50i</b>	0.535 (84)	<b>51i</b>	0.529 (78)
Br	<b>50j</b>	0.532 (84)	<b>51j</b>	0.538 (82)
I	<b>50k</b>	0.528 (82)	<b>51k</b>	0.532 (84)
CN	-	-	<b>51v</b>	0.600 (86)

**Tabelle 3.4:** Cyclovoltammetrie Variation 4-R;  $E_{1/2}$  = Halbstufenpotential,  $\Delta E$  = Differenz  $E_a$  -  $E_c$ .

Vergleicht man zunächst die Komplexe mit ungesättigtem Liganden **50** mit Komplexen mit gesättigtem Liganden **51**, so stellt man fest, dass bei gleichem Rest R das, im Rahmen der Messungengenauigkeit, identische Halbstufenpotential gemessen wurde. Dies bestätigt die vor dieser Arbeit bekannten Ergebnisse (**Kapitel 1.5**). Jedoch ist eine Ausnahme zu erkennen: Vergleicht man die Komplexe **50a** und **51a** (jeweils R = NEt<sub>2</sub>), so weist Verbindung **51a** mit gesättigtem Liganden ein um 75 mV kathodischeres Potential auf. Dies ist möglicherweise auf strukturelle Unterschiede zurückzuführen und wird im

Vergleich mit spektroskopischen und kristallographischen Daten an späterer Stelle diskutiert.



**Diagramm 3.3:** Graphische Darstellung Halbstufenpotentiale der Komplexe **50** und **51**.

Innerhalb der Reihe der Komplexe **50a** bis **50k** zeigen Komplexe mit elektronendonierenden Resten ein deutlich kathodischeres Potential als die mit elektronenziehenden Resten funktionalisierten Komplexen. Ein identisches Bild ergibt sich für die Reihe der Komplexe **51**. Um den Zusammenhang zwischen gemessenem Halbstufenpotential und den elektronischen Eigenschaften des Restes R zu verdeutlichen, ist in **Abbildung 3.12** der entsprechende *Hammett-Plot* gezeigt.

Für die Reihe der Komplexe **50** ergibt sich ein guter linearer Zusammenhang zwischen dem Halbstufenpotential und dem *Hammett-Parameter*  $\sigma^0$ -para. Für die Komplexe **51** mit gesättigtem Liganden ist die Korrelation nur moderat.



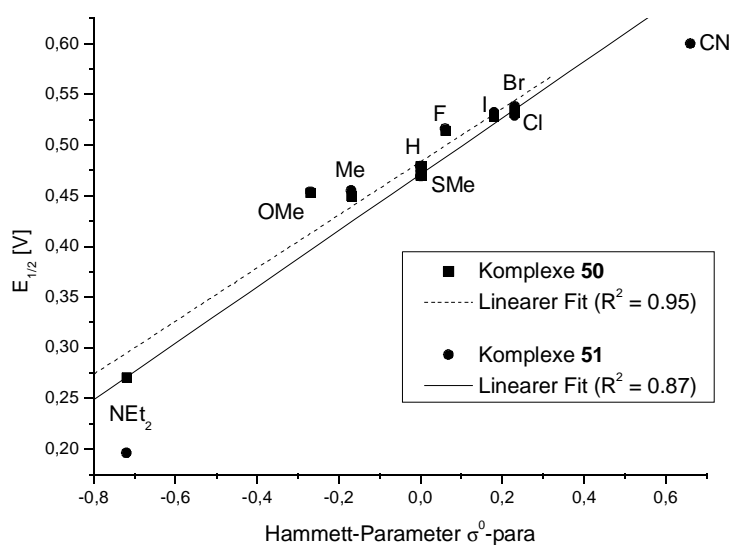
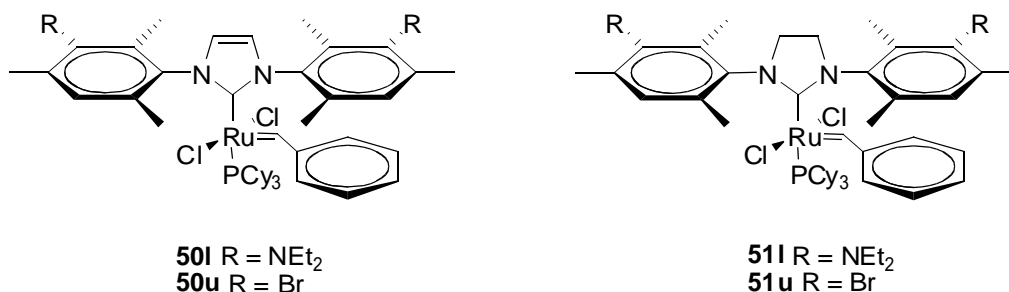


Abbildung 3.12: Hammett-Plot  $E_{1/2}$  gegen Hammett-Parameter.

Die in 3-Position variierten Komplexe **50l**, **50u**, **51l** und **51u** wurden ebenfalls elektrochemisch untersucht. Die erhaltenen Halbstufenpotentiale sind in **Tabelle 3.5** wider gegeben.

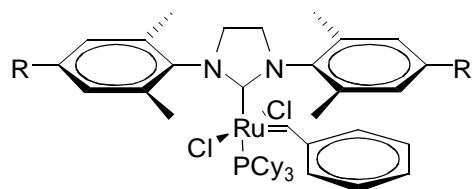
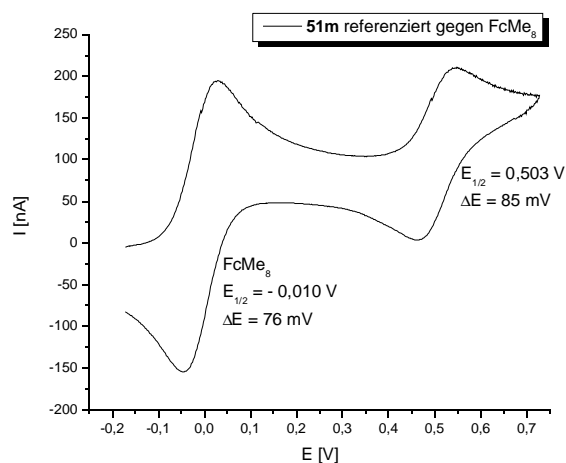


3-R =	Komplex	$E_{1/2}$ [V] ( $\Delta E$ [mV])	Komplex	$E_{1/2}$ [V] ( $\Delta E$ [mV])
NEt <sub>2</sub>	<b>50l</b>	0.419 (127)	<b>51l</b>	0.424 (86)
Br	<b>50u</b>	0.507 (74)	<b>51u</b>	0.505 (76)

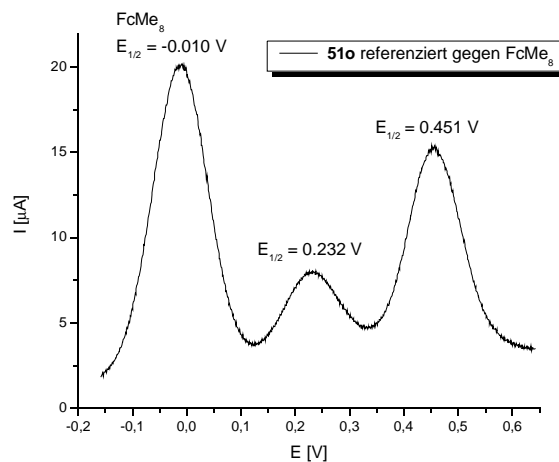
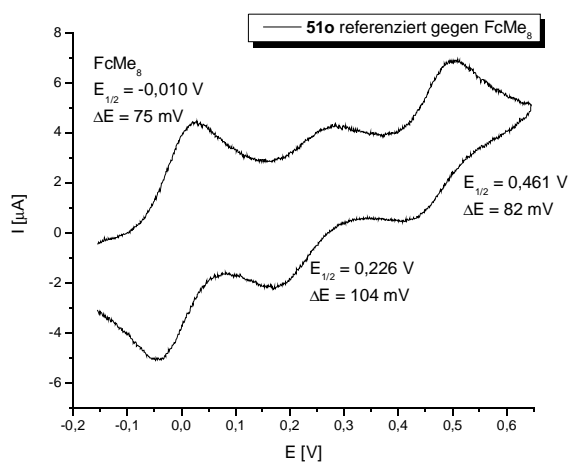
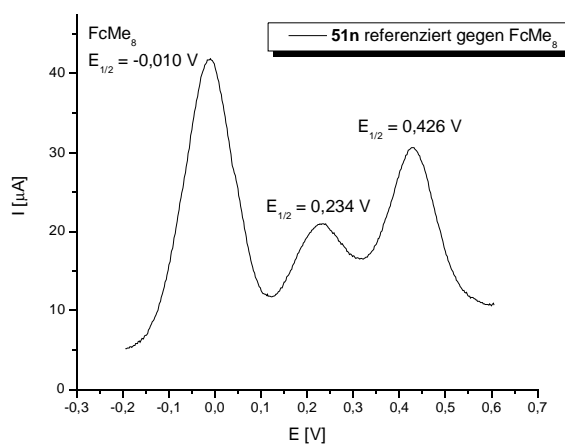
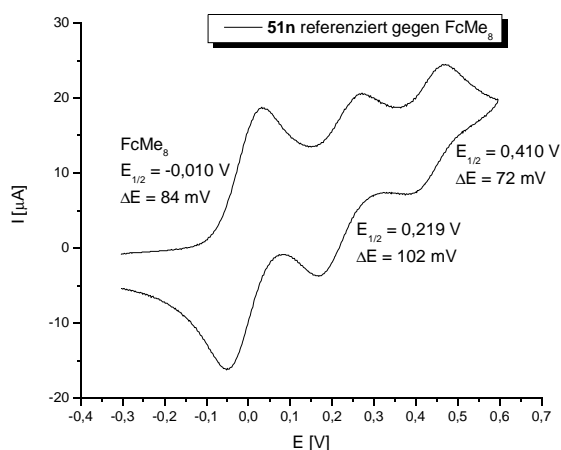
**Tabelle 3.5:** Variation 3-R;  $E_{1/2}$  = Halbstufenpotential,  $\Delta E$  = Differenz Oxidations- und Reduktionswelle.

Werden die Substituenten in 3-Position an den Arylringen des NHC variiert, so tritt, verglichen mit der Variation in der 4-Position, ein wesentlich kleinerer Effekt bezüglich des Redoxpotentials auf. So unterscheiden sich die Halbstufenpotentiale der Komplexe **51l** (3-R = NEt<sub>2</sub>) und **51u** (3-R = Br) um 81 mV, wohingegen die Redoxpotentiale der Komplexe **51a** (4-R = NEt<sub>2</sub>) und **51j** (4-R = Br) eine Differenz von 342 mV aufweisen.

Zur Klärung der Frage, wie sich unsymmetrisch substituierte NHC-Liganden auf das Redoxpotential der *Grubbs-II*-Komplexe auswirken, wurden die Verbindungen **51m-o** elektrochemisch untersucht. Die Verbindungen **51n** und **51o** zeigten jeweils zwei unterschiedliche Redoxprozesse, bei **51m** ( $R = H / R' = Br$ ) ist dies nicht der Fall.



**51m**  $R = H / R' = Br$   
**51n**  $R = H / R' = NEt_2$   
**51o**  $R = Br / R' = NEt_2$

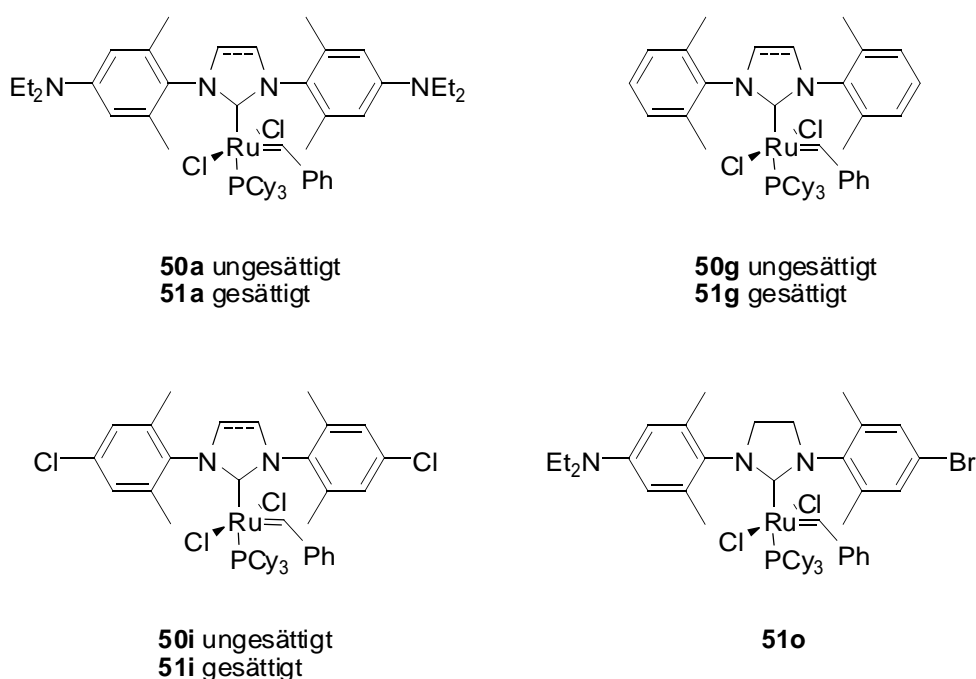


**Abbildung 3.13:** Cyclovoltammogramme (links) und Square Wave Voltammogramme (rechts) **51m-o**.

Da in den Cyclovoltammogrammen keine sehr gute Separation der beiden Redoxprozesse erreicht werden konnte, wurde eine Square Wave Voltammetrie (SQWV) durchgeführt.<sup>76,77,78</sup> Die Maxima der hier erhaltenen Wellen entsprechen dem jeweiligen Halbstufenpotential. Dies ist möglicherweise auf das Vorliegen zwei unterschiedlicher Isomere zurückzuführen. Dieser Effekt wird an späterer Stelle im Kontext der entsprechenden spektroskopischen Daten diskutiert.

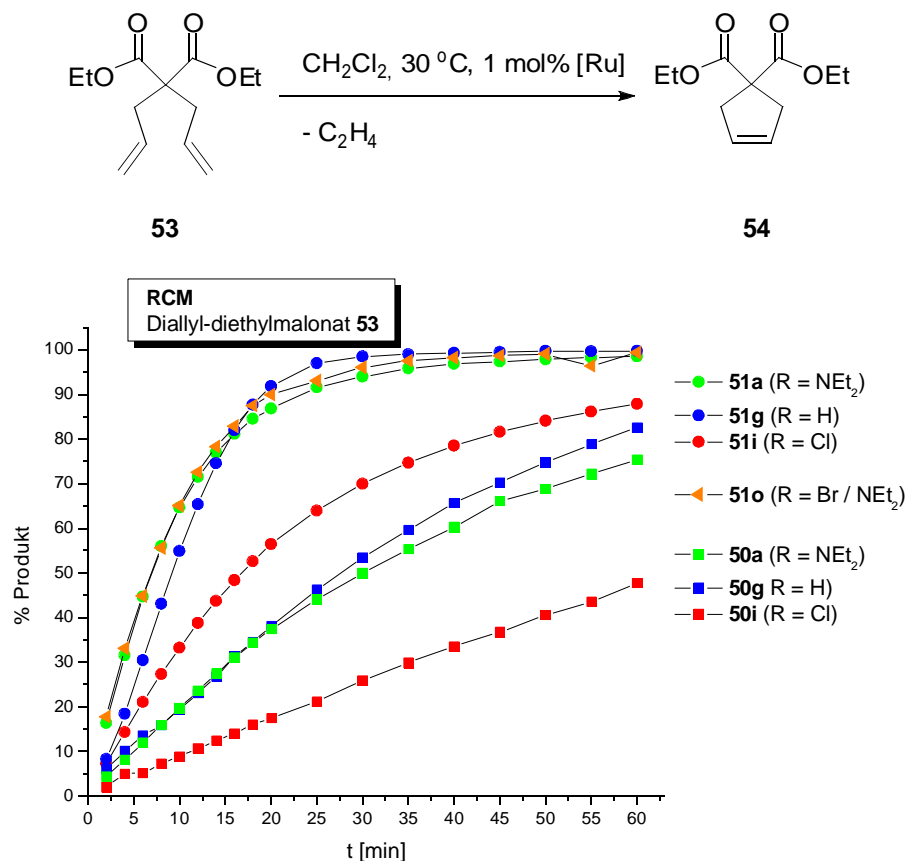
### 3.3.4 Untersuchungen zur katalytischen Aktivität

In der Aufgabenstellung der vorliegenden Arbeit wurde folgende Frage formuliert: Hat die Variation der elektronischen Eigenschaften am NHC-Liganden einen Einfluss auf die katalytische Aktivität der Komplexe? Hierzu wurde die Reaktivität einer Auswahl der dargestellten Komplexe in verschiedenen Arten der Olefinmetathese getestet.<sup>79</sup>



**Abbildung 3.14:** Für Katalyse-Tests verwendete Komplexe.

Zunächst wurde mit den in **Abbildung 3.13** gezeigten Komplexe die RCM von Diallylmalonat **53** zu Cyclopenten **54** untersucht. Hierzu wurden der Reaktionsmischung zu verschiedenen Zeiten Proben entnommen und der Umsatz per Gaschromatographie (GC) untersucht. Die daraus gewonnenen Umsatz-Zeit-Kurven sind in **Abbildung 3.15** gezeigt.



**Abbildung 3.15:** Umsatz-Zeit-Kurve RCM Diallylmalonat.

Hier zeigt sich, dass die Komplexe **50** mit ungesättigtem Liganden langsamer die RCM von Diallylmalonat **53** katalysieren, als die Komplexe **51** mit gesättigtem Liganden. Dies steht im Einklang mit bereits von *Grubbs* und *Fürstner* veröffentlichten Ergebnissen.<sup>80</sup> Betrachtet man den Einfluss der verschiedenen elektronisch variierten Reste, zeigt sich, dass die Komplexe mit elektronendonierendem Rest R =  $\text{NEt}_2$  (**50a** bzw. **51a**) eine fast gleiche katalytische Aktivität zeigen wie Komplexe mit R = H (**50g** bzw. **51g**). Eine deutlich schlechtere Katalysator-Performance zeigen allerdings die Komplexe mit elektronenziehendem Rest R = Cl (**50i** bzw. **51i**). Ein unerwartetes Ergebnis liefert der unsymmetrisch substituierte Komplex **51o**. Hier wurde dieselbe katalytische Aktivität wie für Komplex **51a** bestimmt.

Um die Unterschiede zwischen den elektronisch variierten Komplexen zu verdeutlichen, wurde eine weitere RCM durchgeführt. Die Komplexe **51a**, **51g** und **51i** mit gesättigten Liganden wurden hinsichtlich ihrer katalytischen Aktivität in der RCM von Diallyltosylamid **55** getestet. Die Reaktion wurde bei 0 °C durchgeführt. Dies führte zu einer langsameren Reaktion, aber auch zu einer größeren Differenzierung zwischen den getesteten Katalysatoren.

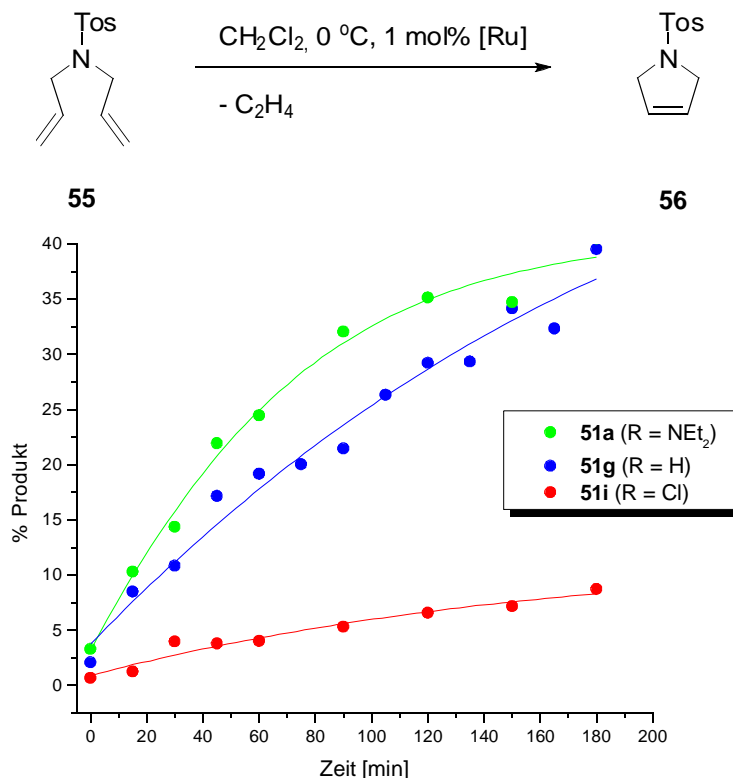


Abbildung 3.16: Umsatz-Zeit-Kurve RCM Diallyltosylat (Tos = Tosylat).

Die in **Abbildung 3.16** gezeigten Ergebnisse bestätigen die Resultate der vorher besprochenen RCM von Diallylmalonat **53**. Komplexe **51a** und **51g** weisen eine ähnliche Aktivität auf, wobei Komplex **51a** die marginal bessere Performance zeigt. Ein deutlicher Abfall der katalytischen Aktivität ist jedoch bei Komplex **51i** zu beobachten.

Um die ausgewählten Komplexe hinsichtlich ihrer Aktivität bei sterisch belasteten Olefinen zu testen, wurde die RCM von Methylallylmalonat **57** untersucht. Dies stellt ein wesentlich schwieriger umzusetzendes Substrat dar. Die Reaktion wurde nach vier Tagen bei Raumtemperatur abgebrochen und das Verhältnis aus Edukt und zu diesem Zeitpunkt gebildetem Produkt per NMR-Analyse bestimmt. Die Ergebnisse sind in **Tabelle 3.6** gezeigt.

R =	Komplex	Umsatz	Komplex	Umsatz
NEt <sub>2</sub>	<b>50a</b>	15%	<b>51a</b>	11%
H	<b>50g</b>	7%	<b>51g</b>	7%

Tabelle 3.6: Ergebnisse RCM Methylallylmalonat.

Generell werden selbst nach vier Tagen nur sehr niedrige Umsätze erreicht. Ein einheitlicher Trend ist nicht zu erkennen.

Neben den bisher vorgestellten Ringschlussreaktionen wurde auch eine Kreuzmetathese durchgeführt. Hierbei wurden Hexenylacetat **59** und Methylacrylat **60** zu Produkt **61** umgesetzt. Hierbei erwartet man zunächst eine statistische Verteilung der Produkte wie in **Kapitel 1.1** beschrieben. Dies wird jedoch nicht beobachtet. Die Reaktion liefert selektiv das *E*-konfigurierte Produkt **61**. Zur Analyse wurden Umsatz-Zeit-Kurven per GC-Analyse aufgenommen.

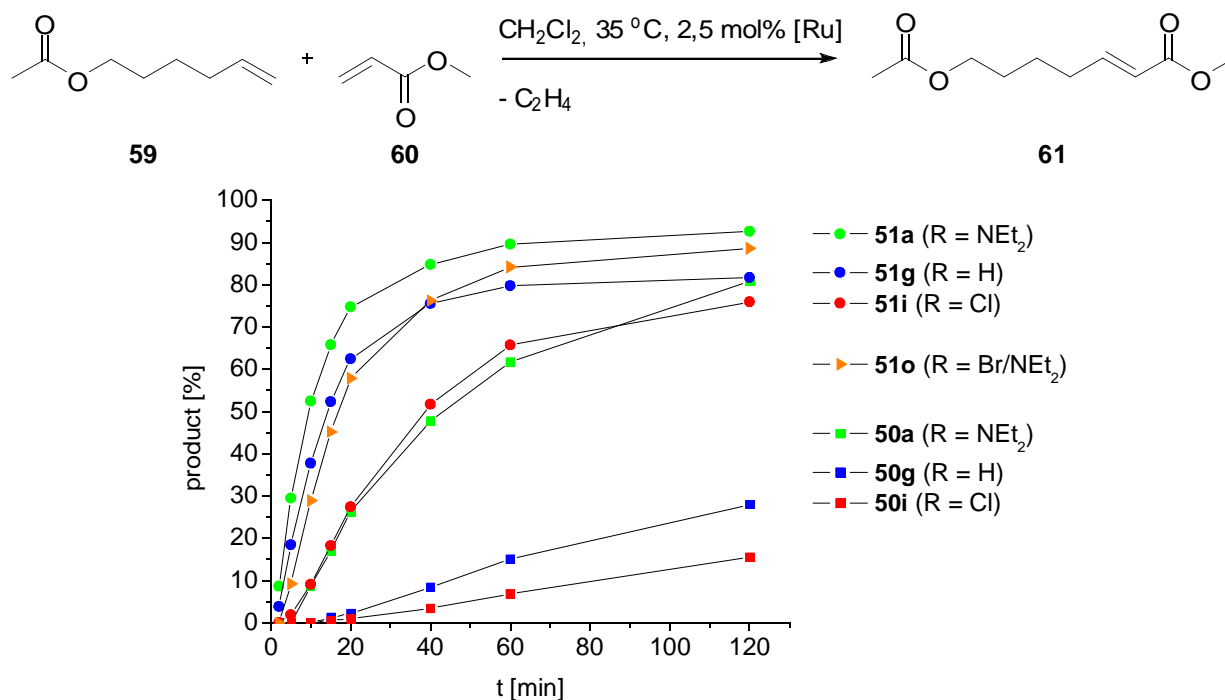


Abbildung 3.17: Umsatz-Zeit-Kurven CM Hexenylacetat / Methylacrylat.

Die in **Abbildung 3.17** gezeigten Ergebnisse zeigen auch hier die Überlegenheit der Komplexe **51** mit gesättigtem Liganden gegenüber den Komplexen **50** mit ungesättigtem Liganden. Ausgeprägter als bei den vorher diskutierten RCM Reaktionen zeigt sich bei der CM von Hexenylacetat **59** und Methylacrylat **60** die Differenzierung zwischen den elektronisch variierten Komplexen. Dies führt dazu, dass Komplex **50a** dieselbe Aktivität wie Komplex **51i** aufweist.

Zusammenfassend konnte bestätigt werden, dass *Grubbs-II*-Komplexe mit gesättigtem NHC eine höhere katalytische Aktivität als die entsprechenden Komplexe mit ungesättigtem NHC besitzen. Ein Effekt in ähnlicher Größenordnung wird allerdings auch bei Variation der Substituenten an den Arylringen des NHC beobachtet. Komplex **51a** ( $R = \text{NEt}_2$ ) weist eine signifikant höhere Aktivität als Komplex **51i** ( $R = \text{Cl}$ ) auf. Somit konnte gezeigt werden, dass elektronendonierende Reste  $R$  die katalytische Aktivität erhöhen, wohingegen elektronenziehende Reste  $R$  ebendiese herabsetzen.

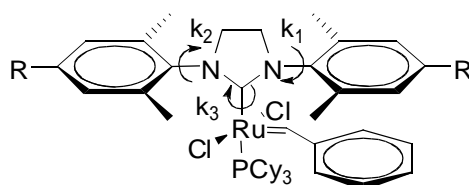
Wie in den vorherigen Kapiteln gezeigt werden konnte, erhöhen elektronenreiche Reste  $R$  das Donorvermögen der Liganden. Dies führt zu einer Erhöhung der am Ruthenium lokalisierten Elektronendichte und dies ist möglicherweise die Ursache für die unterschiedliche katalytische Aktivität. Gegen diese Hypothese spricht das Verhalten der Komplexe mit ungesättigtem NHC. Diese weisen, wie die Ergebnisse der elektrochemischen und IR-spektroskopischen Untersuchungen nahe legen, ein sehr ähnliches Donorvermögen wie die Komplexe mit gesättigtem Liganden auf. Gleichzeitig ist aber eine signifikant schlechtere Aktivität festzustellen. Somit sind für diesen Effekt möglicherweise andere, strukturelle Einflüsse verantwortlich.

---

### 3.3.5 NMR-Untersuchungen

Betrachtet man die NMR-Spektren der dargestellten *Grubbs-II*-Komplexe **50** und **51**, sind deutliche Verbreiterungen der Liganden-Signale zu erkennen. Dies lässt auf Behinderungen der Rotationen um verschiedene Bindungen in den Komplexen schließen. Um diesen Effekt zu untersuchen, wurden von ausgewählte Verbindungen bei verschiedenen Temperaturen NMR-Messungen durchgeführt, um daraus die kinetischen Parameter der Rotationsbarrieren zu berechnen.

In **Abbildung 3.18** sind die Rotationen um verschiedene Bindungen im NHC-Ligand dargestellt.

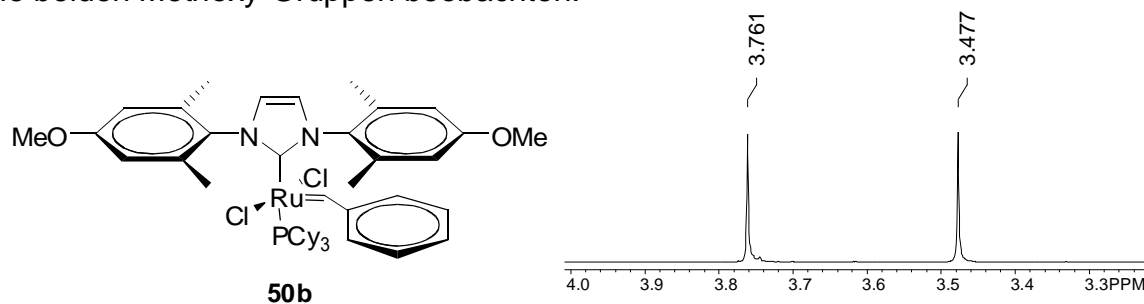


**Abbildung 3.18:** Rotationen um Bindungen des NHC-Liganden.

Dies sind im Einzelnen die Rotation um die Ruthenium-Kohlenstoff-Bindung ( $k_3$ ) und die Rotation der beiden Stickstoff-Aryl-Bindungen ( $k_1$  und  $k_2$ ).

#### 3.3.5.1 Bestimmung der Rotationsbarriere $k_3$

Im NMR-Spektrum der Verbindung **50b** ( $R = \text{OMe}$ ) lassen sich zwei verschiedene Signale für die beiden Methoxy-Gruppen beobachten.

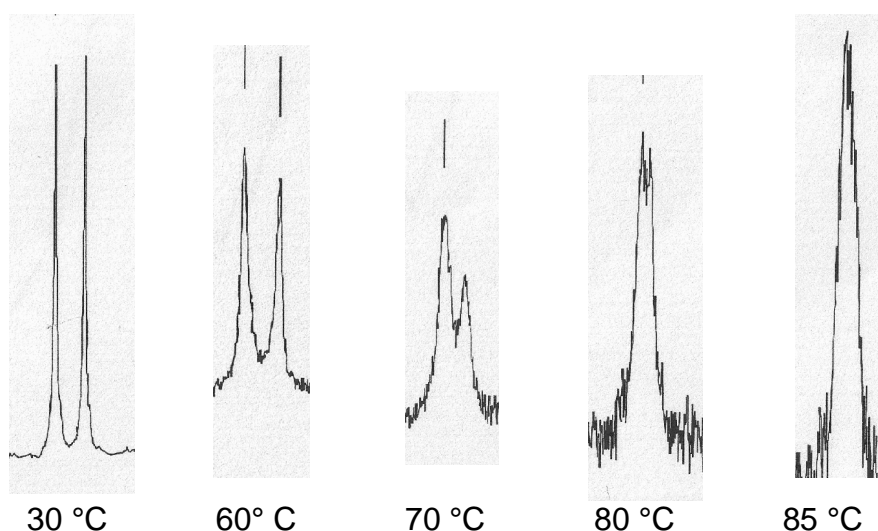


**Abbildung 3.19:**  $^1\text{H}$ -NMR-Signale OMe-Gruppen in Komplex **50b**.



Dies lässt vermuten, dass die Rotation um die Ru-C<sub>NHC</sub>-Bindung gehindert ist. Bei freier Rotation sollte nur ein Signal für die OMe-Gruppe beobachtet werden.

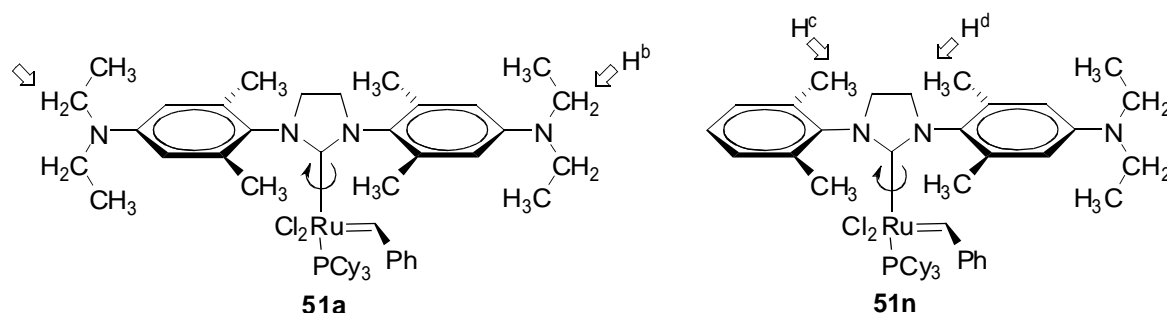
Vor diesem Hintergrund wurden für Verbindung **50b** NMR-Spektren bei kontinuierlich steigenden Temperaturen aufgenommen. Ziel war die Bestimmung der Koaleszenz-Temperatur, bei der die beiden OMe-Signale isochron werden.



**Abbildung 3.20:** Temperaturabhängiges Verhalten der Methoxy-Signale in Komplex **50b**.

Die Messungen wurden bei einer Frequenz von 200 MHz an einem Bruker AM200 Spektrometer durchgeführt. Es findet zunächst eine Verbreiterung der Signale statt. Bei 85 °C ist nur noch ein Signal zu beobachten. Das erhaltene Ergebnis beinhaltet jedoch Fehlerquellen. Zum Einen sind die angegebenen Temperaturen unkorrigiert, d.h. ein Fehler von mehreren Kelvin bei der Angabe der Temperatur ist möglich. Zum Anderen zeigt die Verbindung bei hohen Temperaturen bereits deutlich Abbau-Reaktionen. Für die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten, und somit für die Berechnung der freien Aktivierungsenthalpie der Rotation, ist die Halbwertsbreite des Signals von Bedeutung. Diese Information konnte jedoch nicht mit der nötigen Präzision gewonnen werden, da keine digitale Auswertung der Signale möglich war. Aus diesem Grund wurde das Experiment an einem Bruker DRX300 Spektrometer mit einer Messfrequenz von 300 MHz durchgeführt. Nachteil hierbei ist, dass die höhere Messfrequenz eine höhere Koaleszenz-Temperatur bedingt. Bei Messungen bis 100 °C konnte keine Koaleszenz festgestellt werden. Stattdessen wurde ein weitgehender Abbau der Verbindung beobachtet.

Da es nicht gelang die Geschwindigkeitskonstante der Ru-C<sub>NHC</sub>-Bindung aus den Halbwertsbreiten der gemessenen <sup>1</sup>H-NMR-Spektren zu bestimmen, wurden, in einer Kooperation mit Dr. C. Thiele, diese über Exchange Spectroscopy Experimenten (EXSY) berechnet. Hierzu wurden Austauschphänomene in EXSY Spektren der Verbindungen **51a** und **51n** beobachtet. Bei 60 °C konnte für die Protonen H<sup>a</sup> und H<sup>b</sup> bzw. H<sup>c</sup> und H<sup>d</sup> ein Austausch festgestellt werden. Oberhalb dieser Temperatur fand eine Zersetzung der Komplexe statt, unterhalb 60 °C konnten keinerlei Austauschphänomene beobachtet werden.



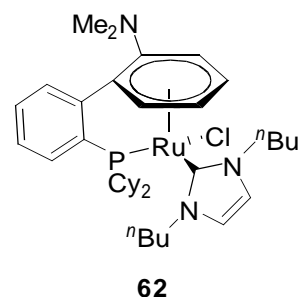
**Abbildung 3.21:** In EXSY-Experimenten untersuchte Protonensignale zur Bestimmung der Rotationsbarriere.

Somit konnte für die beiden Komplexe die Geschwindigkeitskonstante der Rotation ( $k_3$ ) bestimmt werden. Hieraus berechnen sich sowohl die Halbwertszeit der Rotation ( $\tau_{1/2}$ ) als auch die freie Aktivierungsenthalpie ( $\Delta G^\ddagger$ ).<sup>81</sup> Die Resultate sind in **Tabelle 3.7** dargestellt.

	$k_3$ [1/s] (60 °C)	$\Delta G^\ddagger(k_3)$ [kJ/mol]
<b>51a</b>	0.1	$89.3 \pm (1)$
<b>51n</b>	0.2	$87.1 \pm (1)$

**Tabelle 3.7:** Kinetische Parameter der Rotation Ru-C<sub>NHC</sub>.

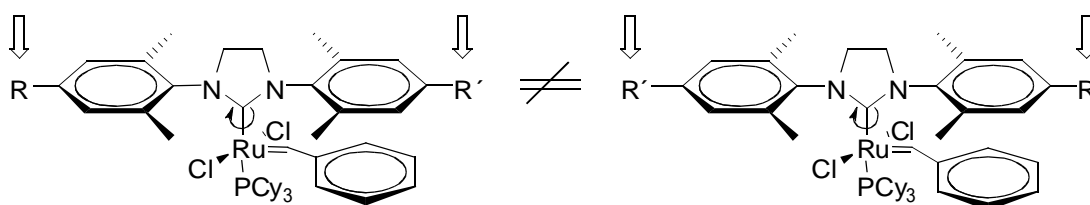
Die gemessenen Rotationsbarrieren der Rotation  $k_3$  von 89.3 kJ/mol für Komplex **51a** bzw. 87.1 kJ/mol für Komplex **51n** erscheinen zunächst hoch. Als Vergleichswert sei der Komplex **62** angeführt. Die Rotationsbarriere der Ru-C<sub>NHC</sub>-Bindung wurde hier mit 73 kJ/mol bestimmt.<sup>82</sup>



Ob die Differenz der Barrieren der beiden vermessenen Komplexe von 2.2 kJ/mol auf den Unterschied der elektronischen Substituenten am NHC-Liganden zurückzuführen ist, bleibt unklar. Hierfür sind weitere Messungen an elektronisch variierten Komplexen nötig.

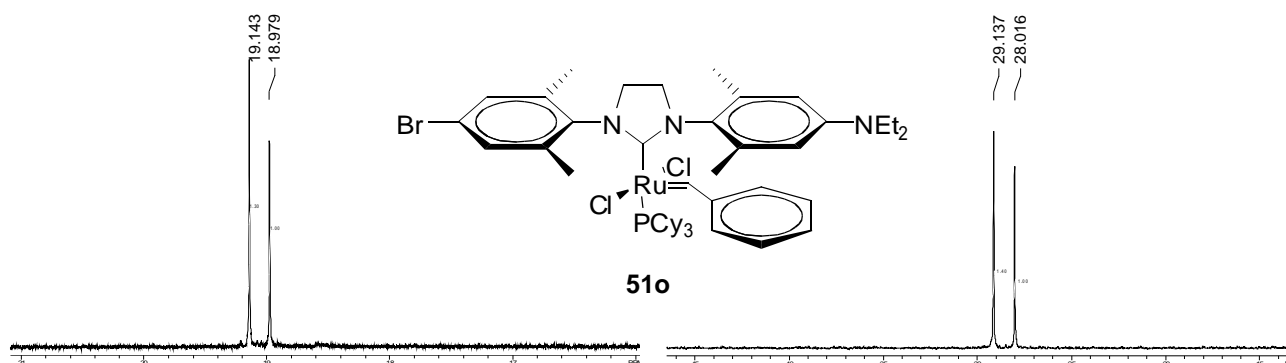
### 3.3.5.2 NMR-Untersuchungen an unsymmetrisch substituierten Komplexen

Das Vorliegen einer gehinderten Rotation um die Ru-C<sub>NHC</sub>-Bindung führt für Komplexe mit unsymmetrisch substituiertem NHC-Liganden zu einer interessanten Schlussfolgerung. Wie in **Abbildung 3.22** gezeigt, sind für den Fall  $R \neq R'$  zwei Isomere zu erwarten.



**Abbildung 3.22:** Zwei mögliche Isomere für  $R \neq R'$ .

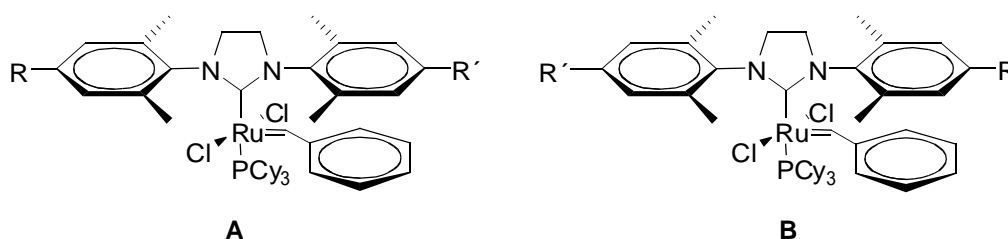
Durch neuere, im Jahr 2007 erschienene, Publikationen von *Grubbs* wird diese Folgerung bestätigt.<sup>83,84</sup> Das Vorliegen von zwei verschiedenen Isomeren kann in den NMR-Spektren der dargestellten Komplexe **51m-o** beobachtet werden. Als Beispiel sind in **Abbildung 3.23** das <sup>31</sup>P-NMR und ein Ausschnitt aus dem <sup>1</sup>H-NMR der Verbindung **51o** ( $R = \text{Br} / R' = \text{NEt}_2$ ) gezeigt. Der gezeigte Bereich im <sup>1</sup>H-NMR gibt die Signale für die Ru=CH Funktion wieder.



**Abbildung 3.23:** Ausschnitt <sup>1</sup>H-NMR (links) und <sup>31</sup>P-NMR (rechts) von Komplex **51o** bei RT.

Ähnliches lässt sich auch für die beiden anderen unsymmetrisch substituierten Komplexe **51m** und **51n** beobachten.

Mit Hilfe der 2D-NMR Daten lassen sich die Signale der Wasserstoffatome an den Arylringen des NHC-Liganden zu dem jeweiligen Isomeren zuordnen, so dass aus dem Verhältnis der jeweiligen Peakflächen das Verhältnis der vorliegenden Isomere berechnet werden kann. Die Resultate sind in **Tabelle 3.8** gezeigt.



Komplex	R / R' (A) zu R' / R (B)	Verhältnis
<b>51m</b>	H / Br zu Br / H	64 zu 36
<b>51n</b>	NEt <sub>2</sub> / H zu H / NEt <sub>2</sub>	43 zu 57
<b>51o</b>	NEt <sub>2</sub> / Br zu Br / NEt <sub>2</sub>	57 zu 43

**Tabelle 3.8:** Isomerenverhältnisse Komplexe **51m-o**.

Es zeigt sich kein einheitlicher Trend. In Komplex **51m** ist dasjenige Isomer mehrheitlich vorhanden, in welchem der elektronenärmere Arylring oberhalb der Benzyliden-Gruppe positioniert ist (**51m Isomer A**). In Verbindung **51o** zeigt sich dasselbe Phänomen. **Isomer A** mit bromsubstituiertem Arylring oberhalb der Benzyliden-Funktion tritt häufiger auf. Bei Komplex **51n**, hier ist der NHC-Ligand mit einem elektroneutralen ( $R = H$ ) und einem elektronenreichen ( $R = NEt_2$ ) Arylring funktionalisiert, liegt der entgegengesetzte Fall vor. Das **Isomer B** mit dem elektronenreichen Rest ( $R = NEt_2$ ) oberhalb der Benzyliden-Funktion tritt häufiger auf. Somit stellt sich die Frage, inwieweit die gefundenen Isomerenverhältnisse auf die Variation der elektronischen Eigenschaften zurückzuführen sind. Dies bedarf weiterer Untersuchungen. Eine interessante Möglichkeit wäre die Synthese und Charakterisierung eines Komplexes mit sehr hoher Elektronegativitätsdifferenz der beiden Reste, z.B.  $R = NEt_2$  und  $R' = S(O)_2Ar$ .

### 3.3.5.3 Bestimmung der Rotationsbarrieren $k_1$ und $k_2$

Zur Bestimmung der Rotationsbarriere der *N*-Aryl-Rotation müssen zunächst einige Vorüberlegungen angestellt werden: Aus den Einkristallstrukturanalysen folgt, dass die Ru=CHPh-Einheit der Benzyliden-Funktion und ein Arylring des NHC coplanar zueinander orientiert sind. Zusammen mit der Tatsache, dass die Rotation um die Ru-C<sub>NHC</sub>-Bindung gehindert ist, kann man zunächst vermuten, dass zwei verschiedene Barrieren vorliegen. Der oberhalb der Benzyliden-Einheit orientierte Arylring weist eine andere sterische Belastung auf, als der zweite Arylring des NHC-Liganden. Dies führt möglicherweise zu unterschiedlichen kinetischen Parametern für die Rotationen um die *N*-Aryl-Bindungen.

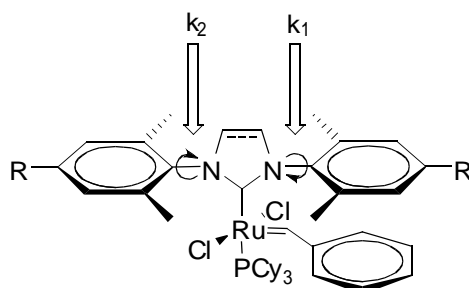


Abbildung 3.24: Rotationen um *N*-Aryl-Bindungen

Zur Bestimmung dieser Barrieren wurden zwei unterschiedliche Vorgehensweisen verfolgt. Zunächst wurden <sup>1</sup>H-NMR Spektren bei verschiedenen Temperaturen gemessen und die kinetischen Parameter mit Hilfe der Linienformanalyse bestimmt.<sup>85</sup> Des Weiteren wurden von Dr. C. Thiele die kinetischen Kenngrößen anhand von Austauschphänomenen in EXSY Experimenten berechnet. Das weitere Vorgehen zur Linienformanalyse sei im Folgenden exemplarisch am Beispiel der Verbindung **51a** erläutert.

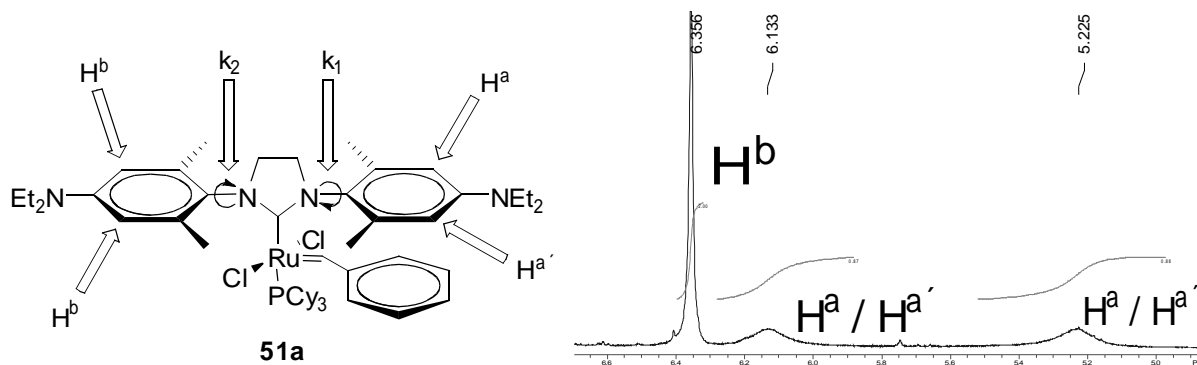
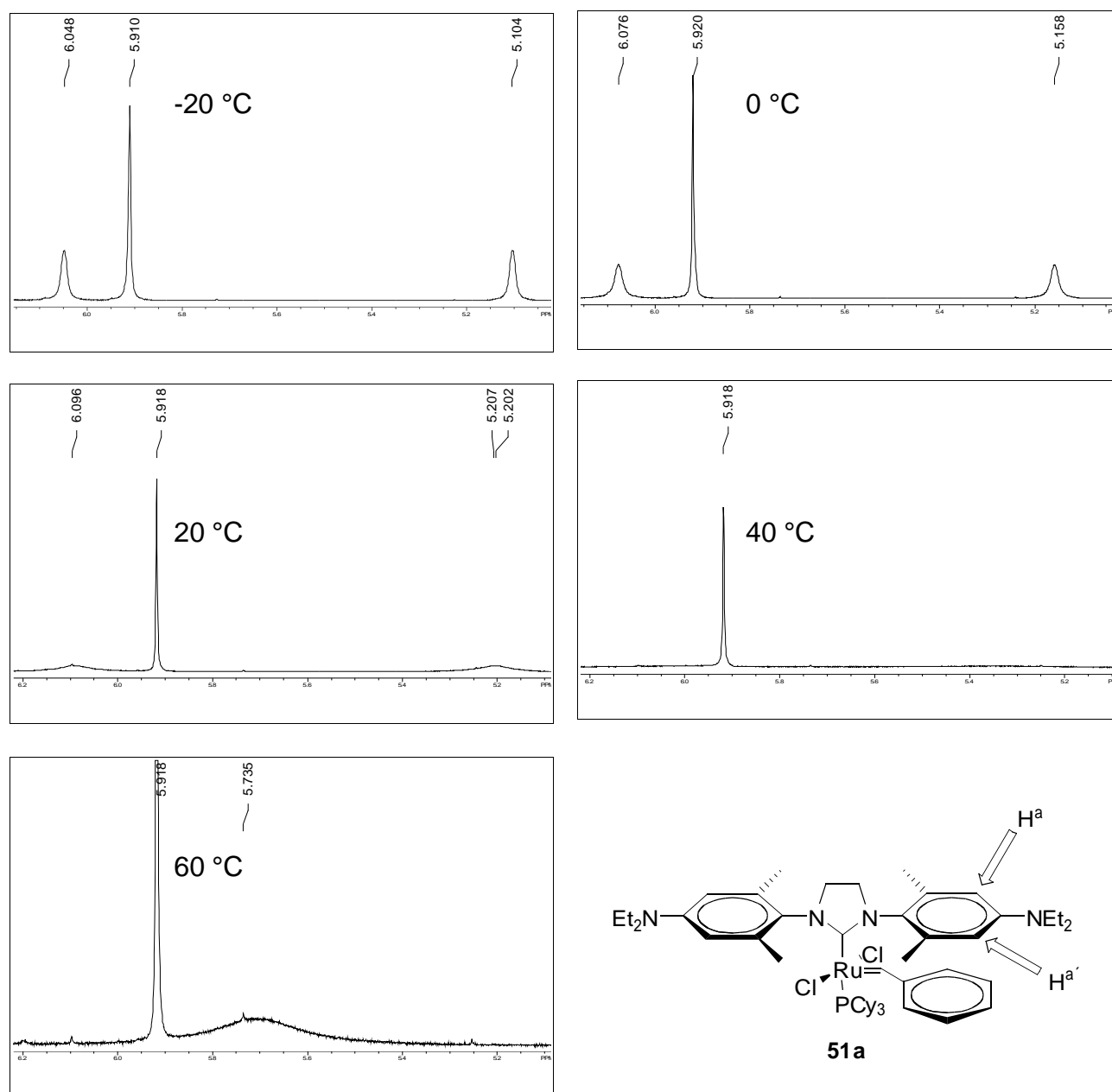


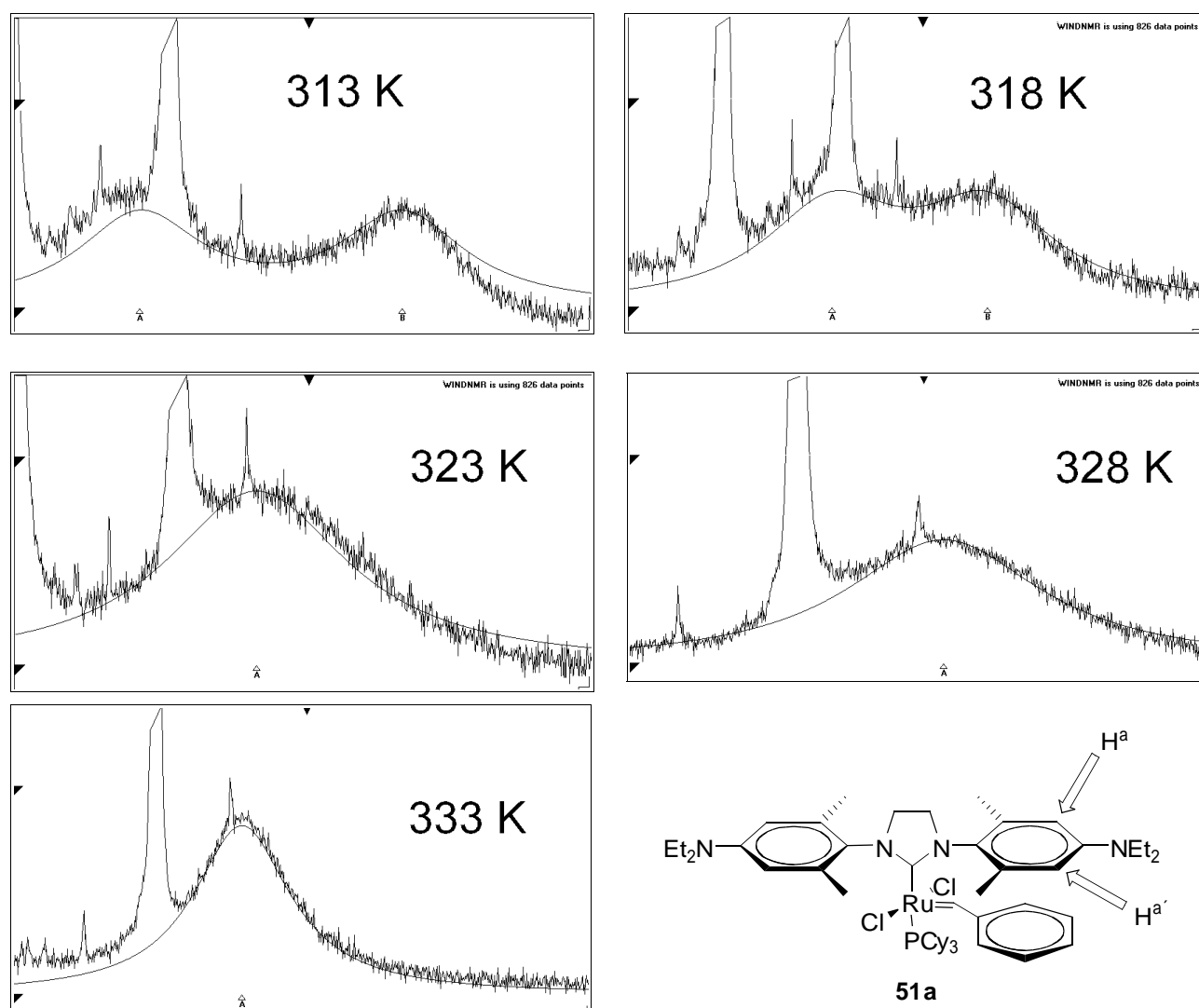
Abbildung 3.25: Ausschnitt <sup>1</sup>H-NMR Spektrum Verbindung **51a**.

Das  $^1\text{H}$ -NMR zeigt für die aromatischen Protonen des NHC-Liganden drei Signalsätze. Ein Signal mit der Intensität von zwei Protonen kann den Protonen  $\text{H}^b$  zugeordnet werden. Die beiden aromatischen Protonen des oberhalb der Benzyliden-Einheit lokalisierten Aryl-Ring zeigen eine Aufspaltung in zwei verbreiterte Signale  $\text{H}^a$  und  $\text{H}^{a'}$ . Die Zuordnung der Signale konnte über 2D-NMR Spektren verifiziert werden. Somit sollte sich die Geschwindigkeitskonstante  $k_1$  aus dem temperaturabhängigen Verhalten der Protonen  $\text{H}^a$  und  $\text{H}^{a'}$  bestimmen lassen. Die erhaltenen  $^1\text{H}$ -NMR Spektren sind in **Abbildung 3.26** dargestellt.



**Abbildung 3.26:** Ausschnitte  $^1\text{H}$ -NMR Spektren Komplex **51a**.

Das Signal bei 5.92 ppm wird durch protonierte Verunreinigungen im verwendeten Lösungsmittel  $\text{C}_2\text{Cl}_4\text{D}_2$  verursacht. Es ist klar eine Linienverbreiterung der beiden Signale zu erkennen. Bei 40 °C ist kein Signal erkennbar, bei 60 °C tritt an die Stelle der beiden Signale ein einziges Signal. Zur möglichst genauen Bestimmung der kinetischen Parameter der Rotation wurde der Bereich von 40 bis 60 °C erneut innerhalb von 5 K Intervallen gemessen. An die aus diesen Messungen gewonnen Spektren wurde mit dem Programm D-NMR<sup>86</sup> eine simulierte Kurve angeglichen und daraus die Linienbreite ( $w$ ) der Signale bestimmt. Die realen und simulierten Spektren sind in **Abbildung 3.27** gezeigt.



**Abbildung 3.27:** Reale und simulierte Spektren Komplex 51a

Aus der ermittelten Halbwertsbreite ( $w$ ) bzw. dem Abstand der Signale ( $\nu_0$ ) lassen sich mit Hilfe der unten angegebenen Gleichungen die Geschwindigkeitskonstanten  $k$  der Rotation

zu der jeweiligen Temperatur berechnen.<sup>87</sup> Unterhalb der Koaleszenztemperatur gilt für zwei separierte Signale **Gleichung 3.2.**  $w_e$  ist die bestimmte Halbwertsbreite,  $w_0$  ist die Halbwertsbreite ohne jegliche Austauschphänomene.

$$k = \pi \times (w_e - w_0) \quad \text{Gleichung 3.2.}$$

Für den Fall, dass die beiden Signale zu mindestens 20 % überlappen, gilt **Gleichung 3.3.**  $\Delta\nu_0$  ist der Abstand der Signale ohne Austausch,  $\Delta\nu_e$  der Abstand bei der entsprechenden Temperatur.

$$k = \frac{\pi \times \sqrt{((\Delta\nu_0)^2 - (\Delta\nu_e)^2)}}{\sqrt{2}} \quad \text{Gleichung 3.3.}$$

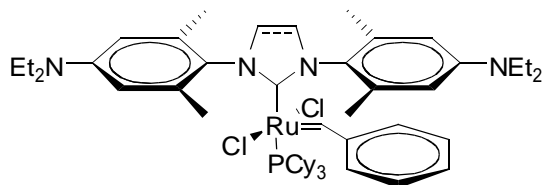
Am Koaleszenzpunkt gilt **Gleichung 3.4.**

$$k = \frac{\pi \times \Delta\nu_0}{\sqrt{2}} \quad \text{Gleichung 3.4.}$$

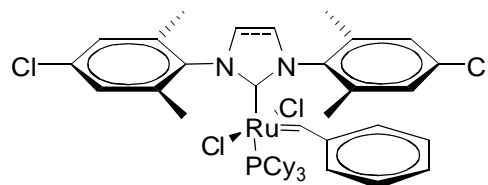
Für Temperaturen oberhalb des Koaleszenzpunkt gilt **Gleichung 3.5.**

$$k = \frac{\pi \times \Delta\nu_0^2}{2 \times (w_e - w_0)} \quad \text{Gleichung 3.5.}$$

Somit gelangt man zu den Geschwindigkeitskonstanten der Rotation bei den entsprechenden Temperaturen. Die identischen Experimente wurden, außer für den exemplarisch gezeigten Komplex **51a**, auch für die Komplexe **51i**, **50a** und **50i** durchgeführt.



**50a ungesättigt**  
**51a gesättigt**



**50i ungesättigt**  
**51i gesättigt**

Die Ergebnisse sind in den folgenden Tabellen aufgeführt:



T = [K]	w = [Hz]	$\Delta v$ = [Hz]	Gleichung	k = [1/s]	ln (k/T)	1/T
313	193,5	337,0	Gl. 3.2	578,68088	0,61455	0,0031948882
318	282,5	269,0	Gl. 3.3	862,11274	0,99733	0,0031446541
323	-	-	Gl. 3.4	1048,96378	1,17791	0,0030959752
328	197,5	-	Gl. 3.5	1828,95364	1,71849	0,0030487805
333	144,5	-	Gl. 3.5	2388,39334	1,97023	0,0030030030

Tabelle 3.9: Komplex 51a (R = NEt<sub>2</sub>)

T = [K]	w = [Hz]	$\Delta v$ = [Hz]	Gleichung	k = [1/s]	ln (k/T)	1/T
298	250,0	381,2	Gl. 3.2	728,84888	0,89437	0,0033557047
303	-	-	Gl. 3.4	1029,41511	1,22301	0,0033003300
308	317,5	-	Gl. 3.5	1084,60395	1,25887	0,0032467532
313	235,5	-	Gl. 3.5	1443,02978	1,52830	0,0031948882
318	96,5	-	Gl. 3.5	3144,25055	2,29128	0,0031446541

Tabelle 3.10: Komplex 50a (R = NEt<sub>2</sub>)

T = [K]	w = [Hz]	$\Delta v$ = [Hz]	Gleichung	k = [1/s]	ln (k/T)	1/T
313	72,5	478,0	Gl. 3.2	211,74317	-0,39083	0,0031948882
318	130,5	474,6	Gl. 3.2	348,71649	0,09221	0,0031446541
323	237,3	426,2	Gl. 3.2	478,46416	0,39293	0,0030959752
328	248,1	362,0	Gl. 3.3	833,59934	0,93274	0,0030487805
333	-	-	Gl. 3.4	1158,25860	1,24653	0,0030030030

Tabelle 3.11: Komplex 51i (R = Cl)

T = [K]	w = [Hz]	$\Delta v$ = [Hz]	Gleichung	k = [1/s]	ln (k/T)	1/T
298	97,5	482,6	Gl. 3.2	263,89356	-0,12155	0,0033557047
303	162,5	431,0	Gl. 3.2	314,15900	0,03617	0,0033003300
308	240,5	428,9	Gl. 3.2	449,24737	0,37747	0,0032467532
313	285,0	343,7	Gl. 3.3	814,62668	0,95653	0,0031948882
318	-	-	Gl. 3.4	1116,49554	1,25590	0,0031446541

Tabelle 3.12: Komplex 50i (R = Cl)

Die logarithmierte Form der *Eyring*-Gleichung ist in **Gleichung 3.6** gegeben:

$$\ln\left(\frac{k}{T}\right) = \frac{-\Delta H^\ddagger}{R \times T} + \ln\left(\frac{k_{\text{Boltzmann}}}{h}\right) + \Delta \frac{S^\ddagger}{R} \quad \text{Gleichung 3.6.}$$

Aus der Auftragung  $\ln(k/T)$  gegen  $1/T$  ergibt sich eine Gerade, aus deren Steigung sich die Aktivierungsenthalpie ( $\Delta H^\ddagger$ ) berechnen lässt. Aus der Extrapolation auf  $x = 0$  errechnet sich entsprechend die Aktivierungsentropie ( $\Delta S^\ddagger$ ).

Aus diesen wiederum ergibt sich  $\Delta G^\ddagger$ .

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T \times \Delta S^\ddagger$$

Gleichung 3.7.

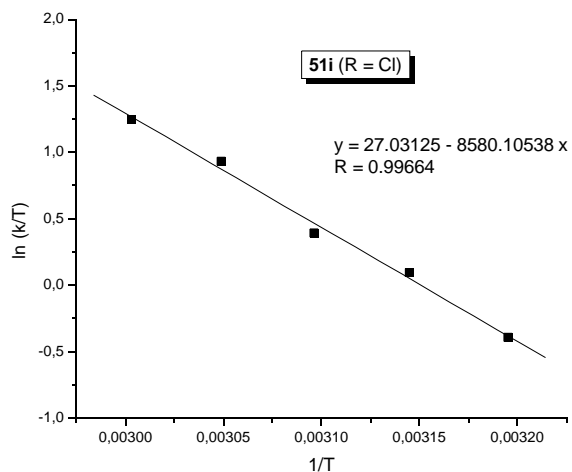
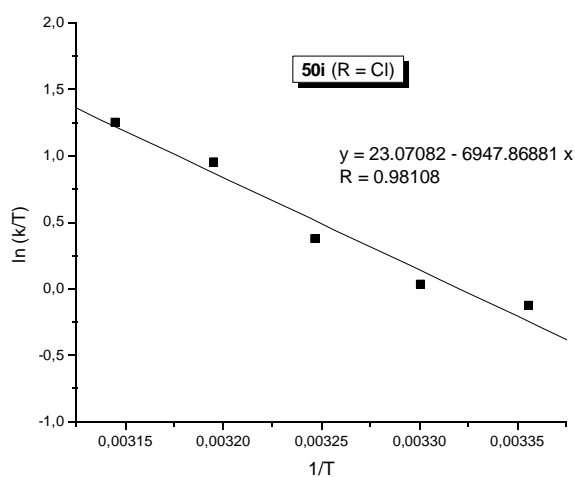
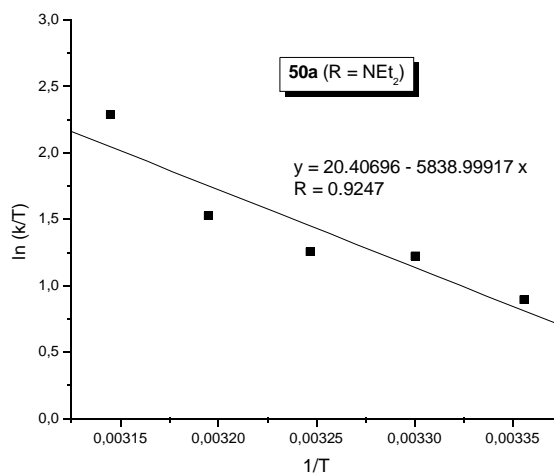
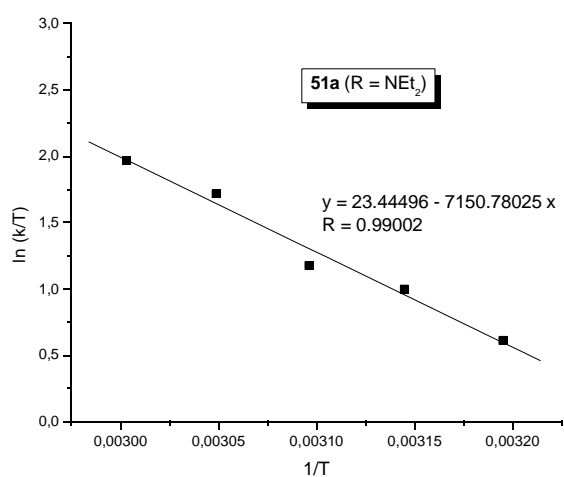


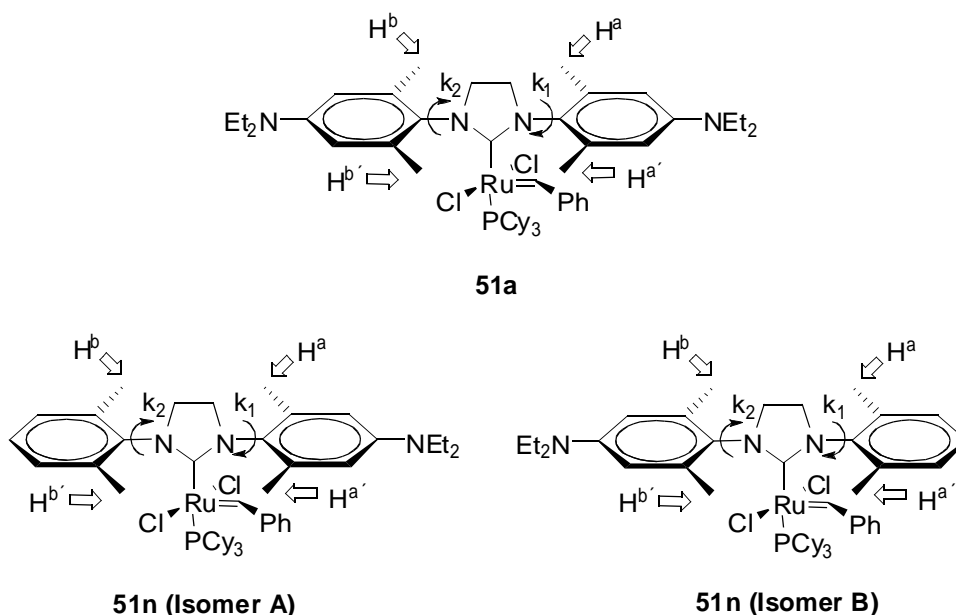
Abbildung 3.28: Auftragungen  $\ln(k/T)$  gegen  $1/T$ .

Die aus den in **Abbildung 3.29** gezeigten Auftragungen erhaltenen Ergebnisse sind in **Tabelle 3.13** dargestellt.

	<b>51a</b> (R = R' = NEt <sub>2</sub> )	<b>51i</b> (R = R' = NEt <sub>2</sub> )	<b>50a</b> (R = R' = Cl)	<b>50i</b> (R = R' = Cl)
$\Delta H^\ddagger$	59,5 ± 3,0 kJ/mol	48,5 ± 2,4 kJ/mol	71,3 ± 3,6 kJ/mol	57,8 ± 2,9 kJ/mol
$\Delta S^\ddagger$	-3 ± 15 J/mol/K	-28 ± 38 J/mol/K	27 ± 11 J/mol/K	-6 ± 21 J/mol/K
$\Delta G^\ddagger$	60,3 ± 7,4 kJ/mol	56,7 ± 8,8 kJ/mol	63,3 ± 6,7 kJ/mol	59,5 ± 9,1 kJ/mol

**Tabelle 3.13:** Aktivierungsparameter der Rotation  $k_1$  aus Linienformanalyse.

Alternativ zur Bestimmung der kinetischen Parameter über die Linienformanalyse wurden diese ebenfalls über EXSY Experimente bei verschiedenen Temperaturen berechnet. Hierzu wurden die Austauschphänomene der Protonen H<sup>a</sup> und H<sup>a'</sup> bzw. H<sup>b</sup> und H<sup>b'</sup> beobachtet. Somit war es möglich die Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$  und  $k_2$  zu bestimmen und hieraus die entsprechenden Werte für  $\Delta G^\ddagger$  zu berechnen.<sup>88</sup>



**Abbildung 3.29:** Beobachtete Protonen H<sup>a</sup> und H<sup>a'</sup> bzw. H<sup>b</sup> und H<sup>b'</sup> zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$  bzw.  $k_2$ .

	$\Delta G^\ddagger(k_1)$ [kJ/mol]	$\Delta G^\ddagger(k_2)$ [kJ/mol]
<b>51a</b>	63.3 ± (0.3)	63.2 ± (0.3)
<b>51n (A)</b>	62.1 ± (0.4)	62.1 ± (0.4)
<b>51n (B)</b>	61.0 ± (0.2)	61.0 ± (0.2)

**Tabelle 3.14:** Freie Aktivierungsenthalpien ( $\Delta G^\ddagger$ ) der Rotationen  $k_1$  und  $k_2$  in den Komplexen **51a**, **51n Isomer A** und **51n Isomer B**.

Betrachtet man die Resultate in **Tabelle 3.14**, so fällt zunächst auf, dass kein Unterschied zwischen den Rotationsbarrieren  $\Delta G^\ddagger(k_1)$  und  $\Delta G^\ddagger(k_2)$  besteht. Die beiden Arylringe des NHC-Liganden erfahren völlig unterschiedliche sterische Umgebungen. Der oberhalb der Benzyliden-Gruppe lokalisierte Arylring sollte eine höhere sterische Belastung als der zweite Arylring erfahren. Aus diesem Grund wurde zu Beginn dieses Kapitels zunächst die Vermutung geäußert, dass die beiden Rotationen  $k_1$  und  $k_2$  sich signifikant unterscheiden sollten. Überraschenderweise zeigen die vorliegenden Resultate, dass dies nicht der Fall ist. Betrachtet man den Einfluss der elektronischen Variation in 4-Position am NHC-Liganden in den Komplexen **51a**, **51n Isomer A** und **51n Isomer B**, so fällt ein kleiner Effekt auf. So liegen die (jeweils identischen) Rotationsbarrieren  $\Delta G^\ddagger(k_1)$  und  $\Delta G^\ddagger(k_2)$  für das **Isomer A** des Komplex **51n** mit  $\text{NEt}_2$ -funktionalisiertem Arylring oberhalb der Benzyliden-Gruppe um ca. 1 kJ/mol unterhalb der Rotationsbarrieren des Komplex **51a**. Die freie Aktivierungsenthalpien der Rotationen in **Isomer B** des Komplex **51n** sind wiederum 1 kJ/mol geringer als in Komplex **51n Isomer B**. Zur Klärung der Frage, inwieweit die elektronische Variation der NHC-Liganden tatsächlich einen Einfluss auf die Rotation um die *N*-Aryl-Bindung hat, bedarf es Untersuchungen an weiteren elektronisch variierten Komplexen.

---

#### 3.3.5.4 *meta*-substituierte Komplexe

---

In den Komplexen **50I** und **51I** tritt ein unerwarteter Effekt zu Tage. Hier sind, ähnlich wie bei den unsymmetrisch substituierten Komplexen, zwei Signalgruppen in den NMR-Spektren zu beobachten. In **Abbildung 3.30** ist dies anhand des  $^{31}\text{P}$ -NMR und dem Bereich des Benzylidenproton im  $^1\text{H}$ -NMR gezeigt.

---

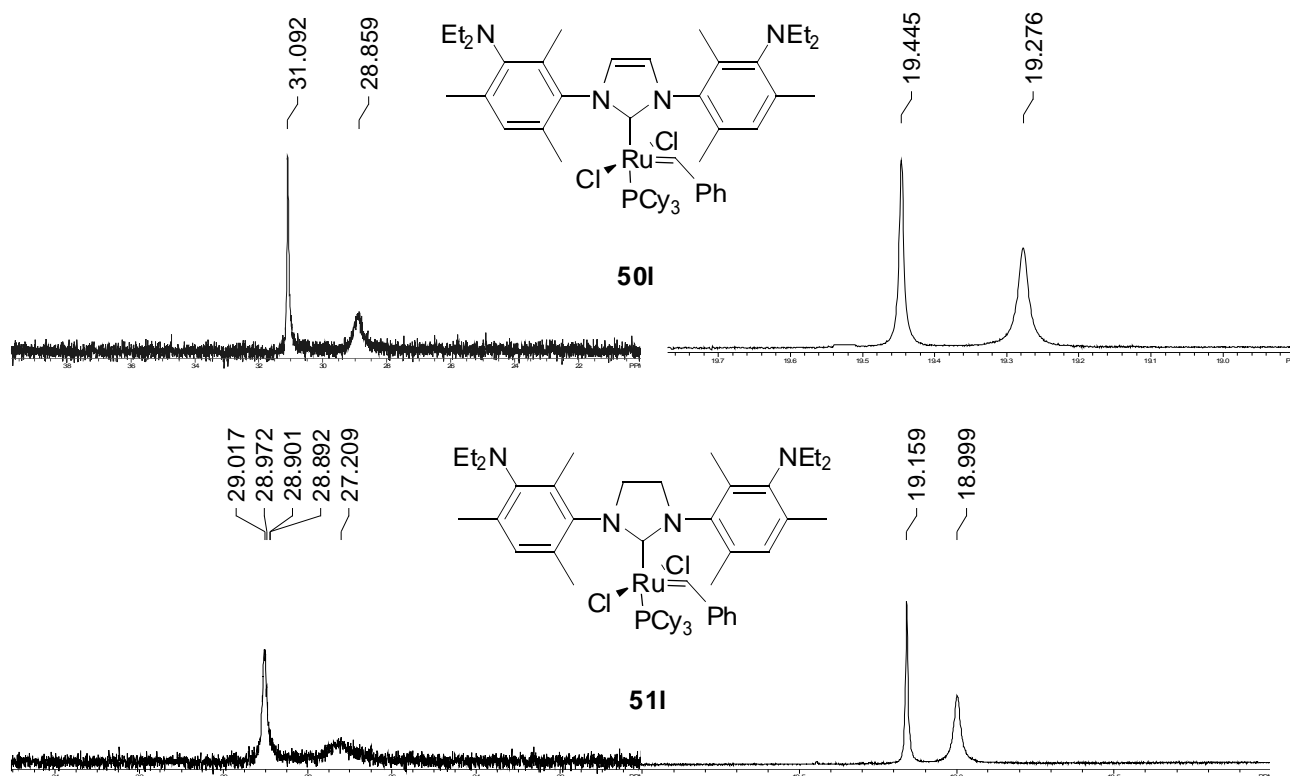


Abbildung 3.30:  $^{31}\text{P}$ -NMR (links) und Ausschnitt  $^1\text{H}$ -NMR (rechts) der Komplexe **50I** und **51I**.

Ähnlich wie bei den unsymmetrischen Komplexen **50m-o** bzw. **51m-o** liegt hier die Vermutung nahe, dass es sich jeweils um zwei Isomere handelt. Dies ist möglicherweise auf die Hinderung der Rotation um die *N*-Aryl-Bindung zurückzuführen.

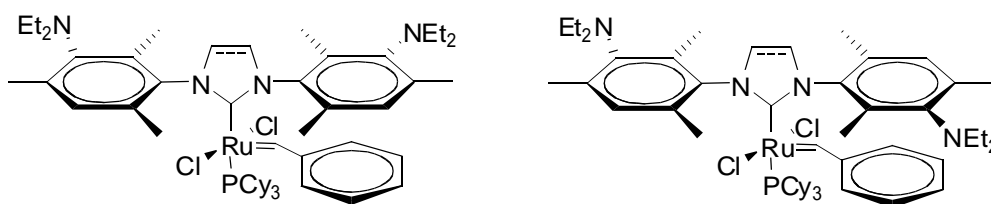
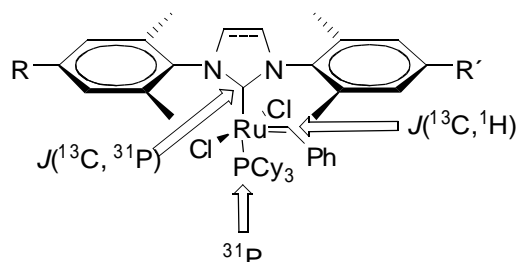


Abbildung 3.31: Mögliche Isomere der Komplexe **50I** bzw. **51I**.

### 3.3.5.5 Einfluss von R auf NMR-Daten

Untersucht wurde der Einfluss einer Variation von R auf verschiedene Daten der jeweiligen NMR-Spektren, wie die Lage der Signale oder Kopplungskonstanten. Die untersuchten Parameter sind in **Abbildung 3.32** gezeigt. Dies sind im Einzelnen die Lage des  $^{31}\text{P}$ -NMR Signal, die Kopplungskonstanten  $J(^{13}\text{C}, ^1\text{H})$  des Benzyliden-Kohlenstoff und des Benzyliden-Wasserstoff, sowie die Kopplungskonstante  $J(^{13}\text{C}, ^{31}\text{P})$  des Carben-Kohlenstoff und des Phosphor-Atoms von Tricyclohexylphosphin.



**Abbildung 3.32:** Untersuchte NMR-Parameter

Vergleicht man zunächst die Signallage der  $^{31}\text{P}$ -NMR in den *Grubbs-II*-Komplexen **50** bzw. **51**, fällt auf, dass eine elektronenziehender Rest R eine Tieffeld-Verschiebung des Signals zur Folge hat. Die Lagen der dargestellten Komplexe **50** und **51** sind in **Tabelle 3.15** gezeigt.

R = / R' =	Komplex	$\delta$ = [ppm]	Komplex	$\delta$ = [ppm]
R = R' = $\text{NEt}_2$	<b>50a</b>	31.0	<b>51a</b>	29.3
R = R' = OMe	<b>50b</b>	31.5	<b>51b</b>	29.3
R = R' = SMe	<b>50d</b>	31.7	<b>51d</b>	29.6
R = R' = H	<b>50g</b>	31.4	<b>51g</b>	29.0
R = R' = F	<b>50h</b>	31.6	<b>51h</b>	29.3
R = R' = Cl	<b>50i</b>	32.0	<b>51i</b>	29.8
R = R' = Br	<b>50j</b>	32.0	<b>51j</b>	30.0
R = R' = I	<b>50k</b>	31.9	<b>51k</b>	29.9
R = R' = CN	-	-	<b>51v</b>	30.0
R = H / R' = Br	-	-	<b>51m</b>	29.2 / 29.6
R = H / R' = $\text{NEt}_2$	-	-	<b>51n</b>	27.8 / 28.5
R = Br / R' = $\text{NEt}_2$	-	-	<b>51o</b>	28.6 / 29.8

**Tabelle 3.15:** Signallage der  $^{31}\text{P}$ -NMR Signale.

Die Untersuchung der Kopplungskonstante  $J(^{13}\text{C}, ^1\text{H})$  des Benzyliden Kohlenstoff zeigt keinerlei Änderung bei verschiedenen Resten R. Die gemessenen Werte sind in **Tabelle 3.16** dargestellt.

R =	Komplex	$^1J(\text{C-H}) = [\text{Hz}]$	Komplex	$^1J(\text{C-H}) = [\text{Hz}]$
$\text{NEt}_2$	-	-	<b>51a</b>	148
OMe	<b>50b</b>	148	<b>51b</b>	148
I	<b>60k</b>	148	-	-
Grubbs I	<b>2</b>	147	-	-

**Abbildung 3.16:** Kopplungskonstante  $J(^{13}\text{C}, ^1\text{H})$  Benzyliden-Kohlenstoff.

Selbst der Grubbs-I-Komplex **2** zeigt innerhalb des Fehlers von ca. 1 Hz keine Veränderung der bestimmten Kopplungskonstante.

R =	Komplex	$^2J(\text{C,P}) = [\text{Hz}]$	Komplex	$^2J(\text{C,P}) = [\text{Hz}]$
$\text{NEt}_2$	<b>50a</b>	84	<b>51a</b>	78
OMe	<b>50b</b>	83	<b>51b</b>	77
SMe	<b>50d</b>	82	<b>51d</b>	-
H	<b>50g</b>	83	<b>51g</b>	77
F	<b>50h</b>	82	<b>51h</b>	77
Cl	<b>50i</b>	82	<b>51i</b>	77
Br	<b>50j</b>	82	<b>51j</b>	77
I	<b>50k</b>	82	<b>51k</b>	77

**Tabelle 3.17:** Kopplungskonstante  $J(^{13}\text{C}, ^{31}\text{P})$  Carben-Kohlenstoff.

Die Kopplung  $J(^{13}\text{C}, ^{31}\text{P})$  zwischen dem Carben-Kohlenstoff und Tricyclohexylphosphin wurde ebenfalls bestimmt. Die Ergebnisse sind in **Tabelle 3.17** gezeigt.

Hier zeigt sich kein signifikanter Effekt bei Variation des Restes R, unter Berücksichtigung der Messungenauigkeit von ca. 1 Hz. Allerdings konnte eine um ca. 5 Hz höhere Kopplungskonstante der Komplexe **50** mit ungesättigtem Liganden im Vergleich zu den Komplexen **51** mit gesättigtem Liganden beobachtet werden.



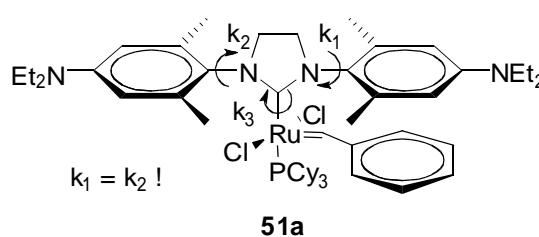


### 3.3.7 Diskussion der Ergebnisse

In den vorherigen Kapiteln wurde die Synthese und Charakterisierung von *Grubbs*-II-Komplexen **50** und **51** mit elektronisch variierten NHC-Liganden beschrieben. Es konnte gezeigt werden, dass diese Variation von elektronendonierenden hin zu elektronenziehenden Substituenten einen deutlichen Einfluss auf das Halbstufenpotential der jeweiligen Komplexe hat. Elektronendonierende Substituenten setzen dieses herab, elektronenziehende Substituenten erhöhen das Halbstufenpotential. Zwischen den Komplexen mit ungesättigtem und gesättigtem NHC-Liganden konnte bei gleichem Substituenten R kein Unterschied im Halbstufenpotential festgestellt werden. Die Ausnahme zu dieser Regel bilden die Komplexe **50a** und **51a** (jeweils R = NEt<sub>2</sub>). Hier konnte ein um 75 mV niedrigeres Halbstufenpotential von Komplex **51a** mit gesättigtem NHC-Liganden im Vergleich zu dem entsprechenden Komplex **50a** mit ungesättigtem NHC-Liganden beobachtet werden. Eine zunächst nahe liegende Erklärung wäre eine strukturelle Abnormität von Komplex **51a**. Dies konnte durch die Einkristallstrukturanalyse dieser Verbindung allerdings nicht belegt werden. In diesem Zusammenhang muss jedoch beachtet werden, dass bei der Bestimmung der Halbstufenpotentiale per Cyclovoltammetrie auch die strukturellen Verhältnisse der oxidierten Komplexe zu beachten sind. Möglicherweise ist die Differenz der Redoxpotentiale der Verbindungen **50a** und **51a** auf strukturelle Unterschiede in den entsprechenden Ru(III)-Verbindungen zurückzuführen. Dies konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht abschließend geklärt werden.

Des Weiteren gelang die Bestimmung verschiedener Rotationsbarrieren des NHC-Liganden mit Hilfe dynamischer NMR-Messungen. Die freie Aktivierungsenthalpie der Rotation  $k_3$  konnte in Komplex **51a** mit 89 kJ/mol

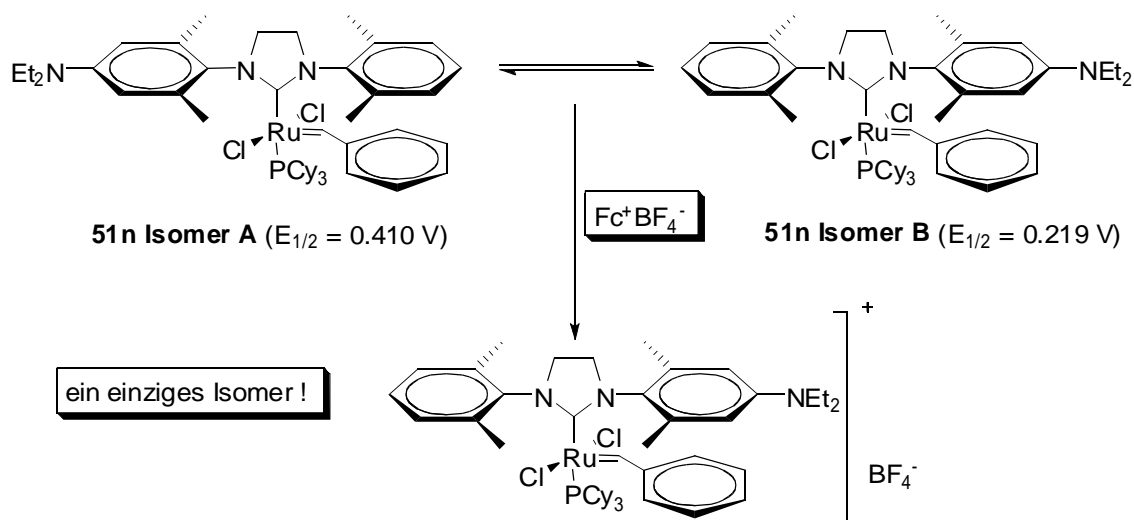
bestimmt werden. Überraschend sind die Resultate für die Rotationsbarrieren der Rotationen  $k_1$  und  $k_2$ : Sie sind trotz deutlich unterschiedlichen sterischen Umgebungen gleich und betragen für Komplex **51a** jeweils 63 kJ/mol.



Aus der hohen Rotationsbarriere der Rotation  $k_3$  ergibt sich eine eingefrorene Rotation um die Ru-C<sub>NHC</sub>-Bindung bei Umgebungstemperatur. Für den Fall der am NHC-Liganden unsymmetrisch substituierten Komplexe folgt daraus das Vorliegen von zwei Rotationsisomeren. Genau dies kann in den NMR-Spektren der Komplexe **51m-o** beobachtet werden. Die Isomerengemische der Verbindungen **51n** und **51o** zeigen zudem ein außergewöhnliches Verhalten in den cyclovoltammetrischen Untersuchungen. Hier sind jeweils zwei separierte Redoxereignisse zu beobachten. Dies lässt sich nur so erklären, dass die jeweiligen Rotationsisomere ein unterschiedliches Redoxpotential aufweisen. Am Beispiel der zwei Isomere des Komplex **51n** ( $R = H / R' = NEt_2$ ) bedeutet dies folgendes: Das Cyclovoltammogramm zeigt ein kathodisches Isomer mit einem Halbstufenpotential von 0.219 V und ein anodisches Isomer mit einem Halbstufenpotential von 0.410 V.

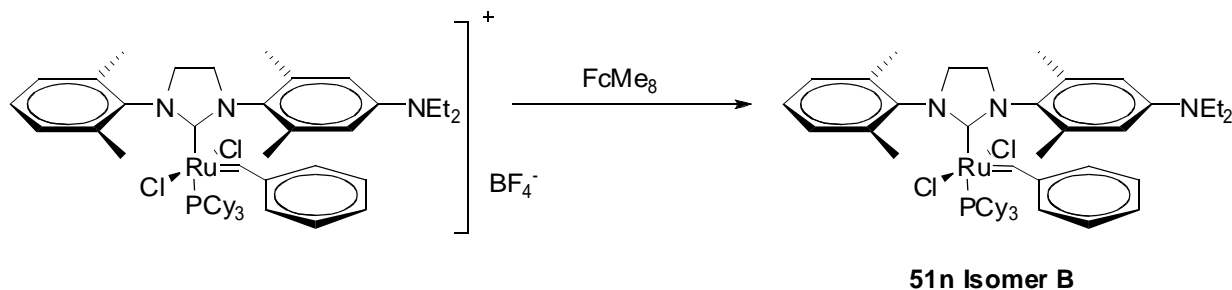
Somit stellt sich die Frage: Ist dem kathodischen Redoxpotential das **Isomer A** mit dem Arylring 4-R = H, oder das **Isomer B** mit dem Arylring 4-R = NEt<sub>2</sub> oberhalb der Benzyliden-Funktion zuzuordnen?

Diese Frage konnte durch das folgende Experiment geklärt werden: Das Isomerengemisch **51n** wurde mit Ferroceniumtetrafluoroborat umgesetzt. Diese Vorgehensweise führt zu einer selektiven Oxidation des kathodischen Isomers. Die beiden Isomere der Verbindung **51n** stehen im Gleichgewicht miteinander, somit ist nahezu quantitativ ein einziges Isomer der Ru(III)-Verbindung zu erwarten.



**Abbildung 3.34:** Oxidation des Isomerengemischs **51n** liefert ausschließlich ein Ru(III)-Isomer.

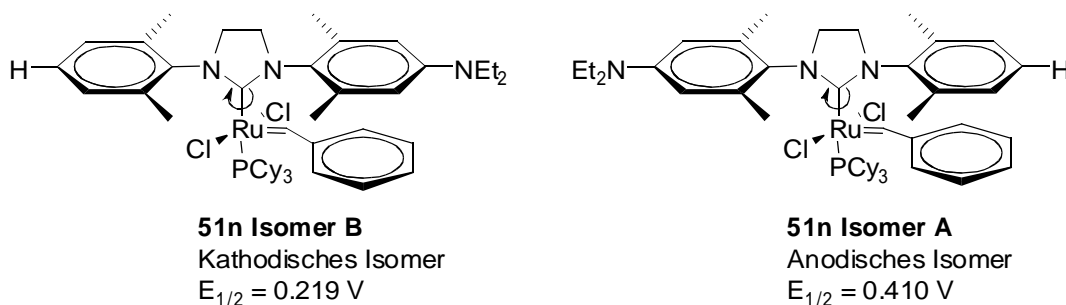
Die anschließende Reduktion mit Octamethylferrocen führt wieder zu Komplex **51n**, allerdings sollte jetzt nur ein einziges, nämlich das kathodische Isomer, vorliegen. Somit entspricht diese Vorgehensweise *de facto* einer Trennung der Isomeren.



**Abbildung 3.35:** Reduktion der Ru(III)-Spezies zu **51n Isomer A**.

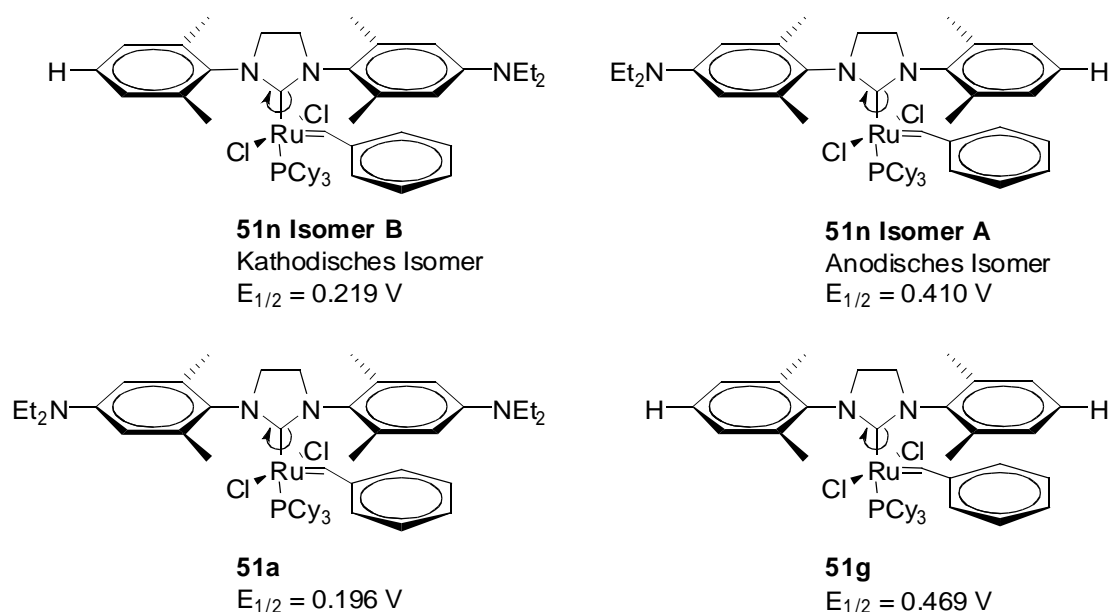
Um eine Isomerisierung der Verbindung **51n Isomer B** zu vermeiden, wurde die Reaktion bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  durchgeführt. Aus demselben Grund wurde die Reaktionsmischung bei einer möglichst geringen Temperatur aufgearbeitet. Eine Aufarbeitung in Form einer Säulenchromatographie war notwendig, da paramagnetische Verunreinigungen für die anschließende Charakterisierung per NMR entfernt werden mussten. Die Chromatographie wurde bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  durchgeführt. Die Identität der Verbindung **51n Isomer B** wurde anschließend per NMR bestätigt, allerdings wurde in der Praxis nicht das ausschließliche Vorliegen eines Isomeren beobachtet. Durch einsetzende Isomerisierung lagen bereits ca. 15 % **51n Isomer A** vor. Das Fortschreiten der Isomerisierung bis hin zum thermodynamischen Gleichgewicht konnte per  $^1\text{H}$ -NMR verfolgt werden.

Durch das beschriebenen Experiment konnte gezeigt werden, dass **51n Isomer B** dem kathodischen Redoxpotential ( $E_{1/2} = 0.219\text{ V}$ ) und **51n Isomer A** dem anodischen Redoxpotential ( $E_{1/2} = 0.410\text{ V}$ ) zuzuordnen ist.



**Abbildung 3.36:** Kathodisches Isomer entspricht **51n Isomer B**, anodisches Isomer **51n Isomer A**.

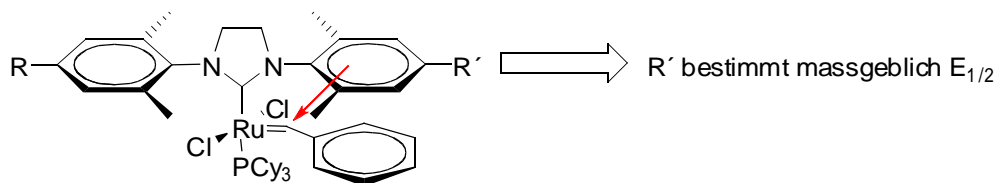
Diese Werte können nun mit den Halbstufenpotentialen der entsprechenden symmetrisch substituierten Komplexen **51a** ( $R = \text{NEt}_2$ ;  $E_{1/2} = 0.191 \text{ V}$ ) und **51g** ( $R = \text{H}$ ;  $E_{1/2} = 0.469 \text{ V}$ ) verglichen werden. Es zeigt sich, dass das kathodische Isomer des Komplex **51n** ein in der Größenordnung vergleichbares Halbstufenpotential wie Komplex **51a** aufweist, die Differenz beträgt 28 mV. Das anodische Isomer des Komplex **51n** wiederum weicht im Halbstufenpotential um 59 mV von Komplex **51g** ab.



**Abbildung 3.37:** Halbstufenpotentiale ( $E_{1/2}$ ) des Isomerengemischs **51n** und der Komplexe **51a** und **51g**.

Ein ähnliches Phänomen lässt sich bei den beiden Isomeren der Verbindung **51o** ( $R = \text{Br}$  /  $R' = \text{NEt}_2$ ) beobachten. Hier tritt ein kathodisches Isomer mit einem Halbstufenpotential von 0.226 V auf. Dieses Potential ist nahezu identisch mit dem Halbstufenpotential des kathodischen Isomer der Verbindung **51n**. Das anodische Isomer der Verbindung **51n** weist ein Halbstufenpotential von 0.461 V auf. Verglichen mit dem Halbstufenpotential der entsprechenden symmetrischen Verbindung **51j** ( $R = \text{Br}$ ;  $E_{1/2} = 0.538 \text{ V}$ ) bedeutet dies eine Differenz von 73 mV. In diesem Zusammenhang wird deutlich, warum für die beiden Isomere der Verbindung **51m** ( $R = \text{Br}$  /  $R' = \text{H}$ ) keine zwei verschiedene Redoxprozesse beobachtet werden. Die zu erwartende Separation liegt unterhalb der Auflösung der Cyclovoltammetrie und der Square Wave Voltammetrie.

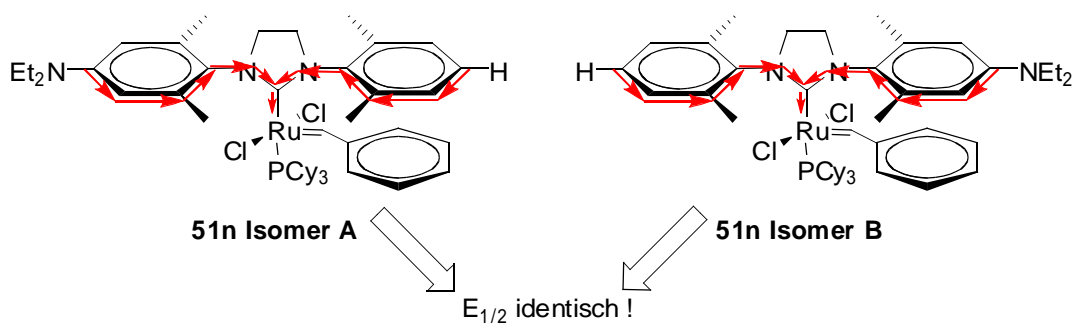
Aus dem Vorangegangenen folgt, dass das Redoxpotential der *Grubbs-II*-Komplexe maßgeblich von dem Arylring oberhalb der Benzyliden-Funktion beeinflusst wird.



**Abbildung 3.38:** Arylring oberhalb Benzyliden-Funktion bestimmt Halbstufenpotential ( $E_{1/2}$ ).

Diese Schlussfolgerung hat eine besondere Bedeutung für eine wichtige, in der Aufgabenstellung dieser Arbeit aufgeworfene Frage. Nämlich die Frage nach dem Weg, auf welchem die elektronische Information der Substituenten an den Arylringen des NHC-Liganden auf das Zentralmetall übertragen wird.

Hier steht zum Einen der Weg über die Bindungen hinweg zur Verfügung, zum Anderen der Weg durch den Raum hinweg. Geht man zunächst davon aus, dass ausschließlich der Weg über die Bindungen beschritten wird, so hat dies für die beiden Isomere des Komplex **51o** die Konsequenz, dass ein identisches Halbstufenpotential zu erwarten wäre.



**Abbildung 3.39:** Eine Übertragung der elektronischen Information über die Bindungen sollte zu identischem Halbstufenpotential ( $E_{1/2}$ ) für **51n Isomer A** und **51n Isomer B** führen.

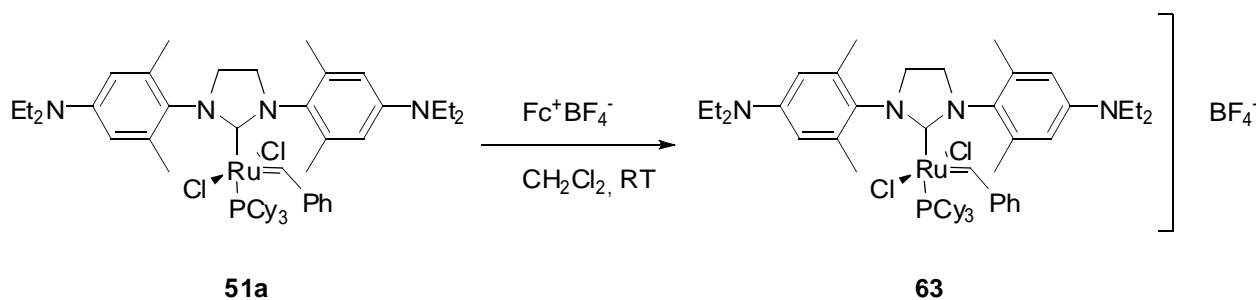
Die elektronische Information muss, wie in **Abbildung 3.39** gezeigt, in beiden Fällen über dieselbe Anzahl an Bindungen übertragen werden. Zusätzlich konnte gezeigt werden, dass die Rotationsbarrieren um die *N*-Aryl-Bindungen identisch sind. Somit kann der angenommene Fall, dass die elektronische Information ausschließlich über die Bindungen

hinweg übertragen wird, nur zu identischen Halbstufenpotentialen der Verbindungen **51o Isomer A** und **51o Isomer B** führen. Genau dies ist, wie oben beschrieben, jedoch nicht der Fall. Die deutlich unterschiedlichen Halbstufenpotentiale der beiden Isomere sind somit ein starkes Indiz dafür, dass zumindest ein gewisser Teil der elektronischen Information durch den Raum hinweg übertragen werden muss.

### 3.4 Synthese einer Ruthenium(III)-Verbindung

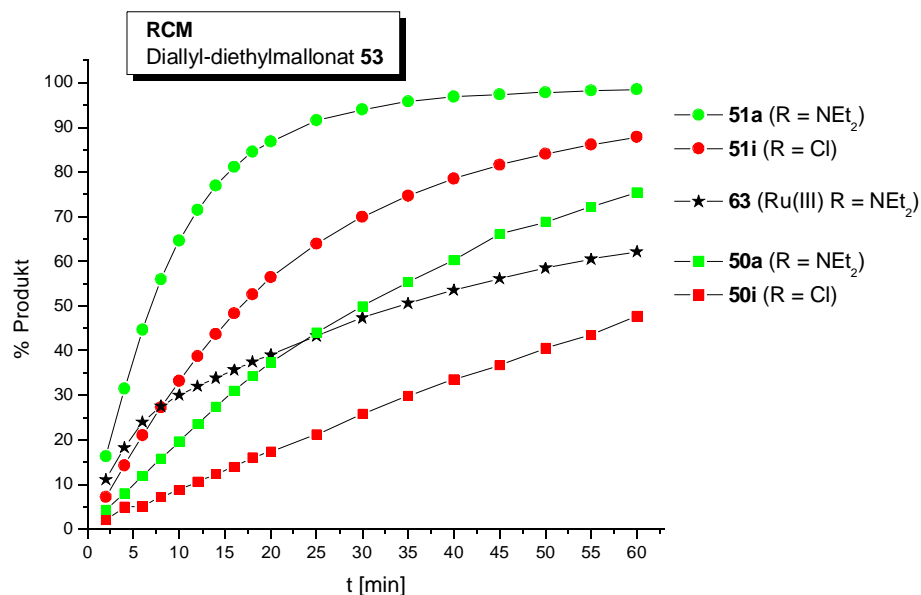
Das Redoxpotential der Verbindung **51a** wurde zu 0.196 V bestimmt. Somit sollte sich mit Hilfe eines geeigneten Oxidationsmittels die chemische Oxidation zu der entsprechenden Ru(III)-Verbindung **63** durchführen lassen. Ziel ist die Isolation und Charakterisierung der Ru(III)-Spezies.

Das Ferrocenium-Ion weist ein Redoxpotential von 0.460 V in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  auf und sollte somit zur nahezu quantitativen Oxidation der Verbindung **51a** geeignet sein. Die daraus resultierende Verbindung konnte als rotes Pulver isoliert werden.



Verbindung **63** wurde auf ihre Eigenschaften als Katalysator für die RCM von Diallyl-diethylmalonat **53** getestet. Die resultierende Umsatz-Zeit-Kurve ist in **Abbildung 3.40** gezeigt. Zum besseren Vergleich sind die bereits in **Kapitel 3.3.4** diskutierten Resultate derselben Testreaktion der Komplexe **50a** ( $\text{R} = \text{NEt}_2$ , ungesättigt), **50i** ( $\text{R} = \text{Cl}$ , ungesättigt), **51a** ( $\text{R} = \text{NEt}_2$ , gesättigt) und **51i** ( $\text{R} = \text{Cl}$ , gesättigt) gezeigt. Tatsächlich katalysiert Komplex **63** die RCM von Diallyl-diethylmalonat **53**. Der Vergleich mit einer Auswahl von

*Grubbs-II*-Komplexen zeigt, dass die Anfangsgeschwindigkeit der Katalyse ungefähr derjenigen mit Komplex **51i** ( $R = Cl$ ) entspricht. Allerdings tritt bei der Katalyse mit Komplex **63** deutlich schneller eine Abflachung der Umsatz-Zeit-Kurve ein. Der Umsatz nach einer Stunde liegt zwischen den Komplexen **50a** ( $R = NEt_2$ ) und **50i** ( $R = Cl$ ) mit ungesättigtem NHC-Liganden.



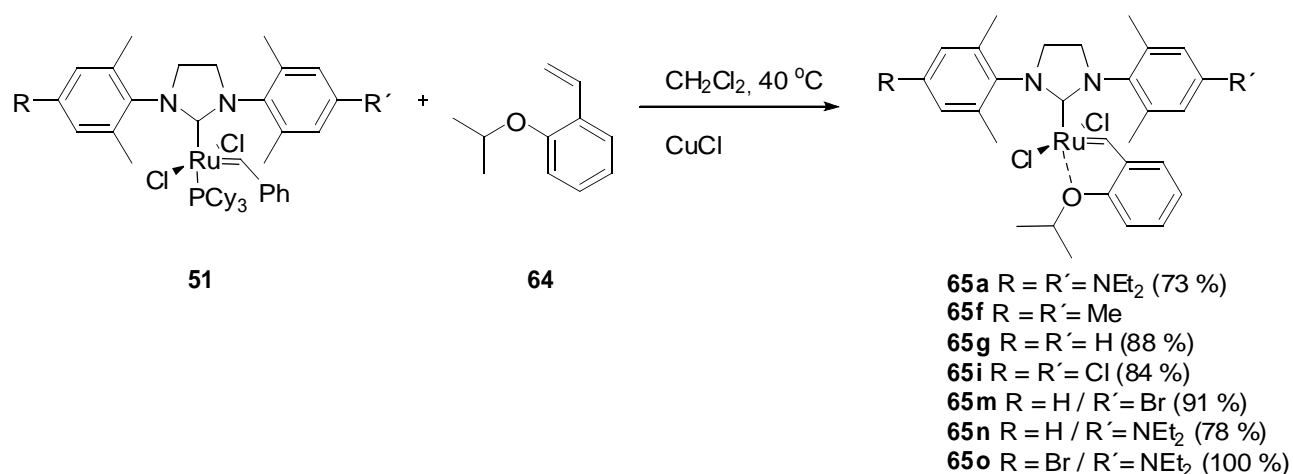
**Abbildung 3.40:** Umsatz-Zeit-Kurve Komplex **63** im Vergleich mit bereits diskutierten Katalysen.

### 3.5 Hoveyda-Komplexe

#### 3.5.1 Synthese

Mit einigen ausgewählten *Grubbs-II*-Komplexen **51** wurden, wie in **Abbildung 3.41** gezeigt, die entsprechenden *Hoveyda*-Komplexe **65** dargestellt.

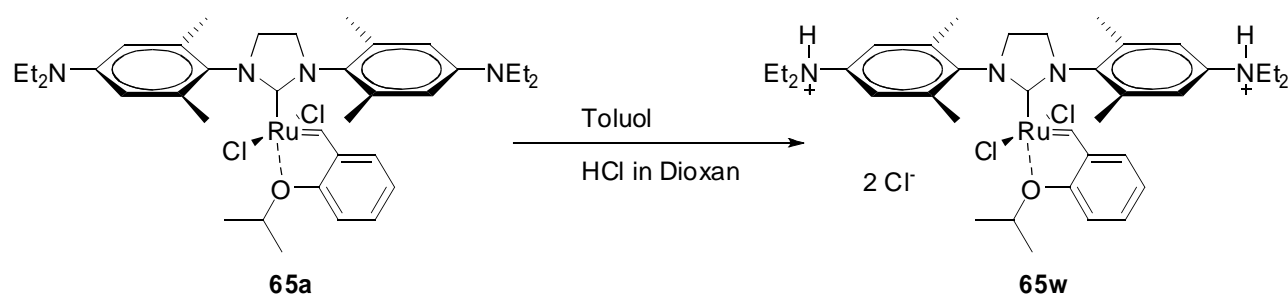
Komplex **51** reagiert in einer CM mit Isopropoxystyrol **64**. Hierbei fungiert die Isopropoxy-Funktion als Donorligand und verdrängt Tricyclohexylphosphin, so dass sich der chelatisierende Isopropoxybenzyliden-Ligand in den Komplexen **65** ausbildet. Das zur Reaktionsmischung zugegebene CuCl wirkt als Phosphin-Fänger; es bildet mit Phosphinen unlösliche Komplexe. Auf diese Weise wird Tricyclohexylphosphin aus dem Gleichgewicht der Ligandenaustauschreaktion entfernt, so dass die Komplexe **65** in guten Ausbeuten als luftstabile, grüne Feststoffe erhalten wurden.



**Abbildung 3.41:** Synthese *Hoveyda*-Komplexe **65**.

Des Weiteren konnte durch Protonierung von Komplex **65a** mit in Dioxan gelöstem Chlorwasserstoff Komplex **65w** isoliert werden. Somit konnte sehr einfach der stark elektronendonierende Rest NEt<sub>2</sub> in den elektronenziehenden Rest NHEt<sub>2</sub><sup>+</sup> überführt werden.

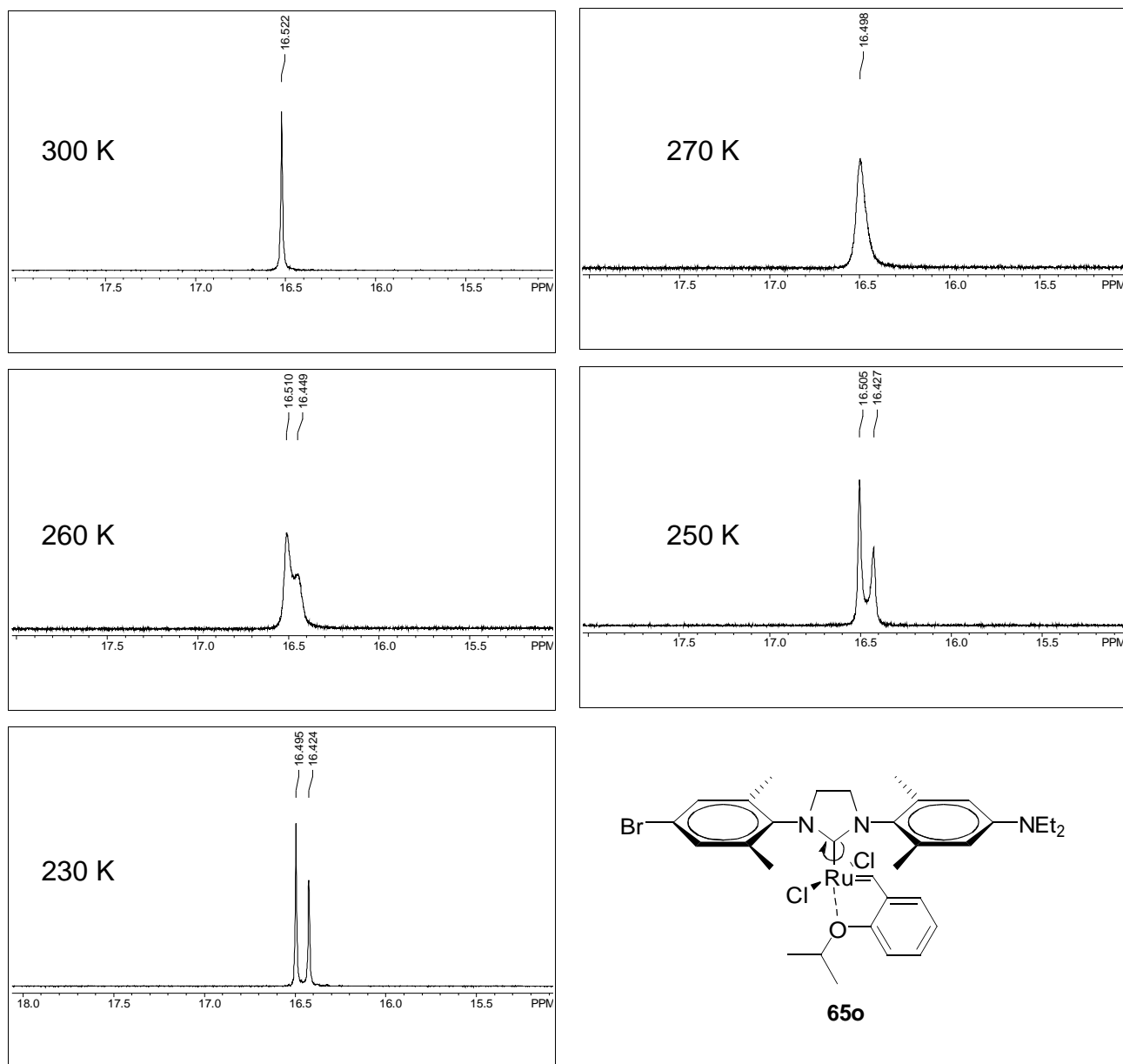




### 3.5.2 Hoveyda-Komplexe mit unsymmetrisch substituierten Liganden

In **Kapitel 3.3.5.2** wurde das Auftreten von zwei Isomeren bei den unsymmetrisch substituierten *Grubbs*-II-Komplexen beschrieben. Dasselbe Phänomen würde man ebenfalls für die entsprechenden *Hoveyda*-Komplexe erwarten. Dies konnte jedoch nicht beobachtet werden. In den bei Raumtemperatur aufgenommenen NMR-Spektren tritt nur eine Spezies auf, die Rotation um die Ru-C<sub>NHC</sub>-Bindung scheint somit nicht gehindert zu sein. Zur Klärung der Frage, ob das für die *Grubbs*-II-Komplexe beobachtete Phänomen bei Temperaturen unterhalb Umgebungstemperatur auftritt, wurden an den Komplexen **65m-o** eine Reihe von Tieftemperatur NMR-Messungen durchgeführt.

Tatsächlich ist ein Einfrieren der Rotation und somit ein Auftreten von zwei Isomeren zu beobachten. Dies ist am Beispiel von Komplex **65o** in **Abbildung 3.42** gezeigt. Der Ausschnitt aus dem <sup>1</sup>H-NMR bildet die Region des Benzyliden-Signal ab. Gleiches Verhalten zeigen die unsymmetrisch substituierten Komplexe **65m** (R = H / R' = Br) und **65n** (R = H / R' = NEt<sub>2</sub>).

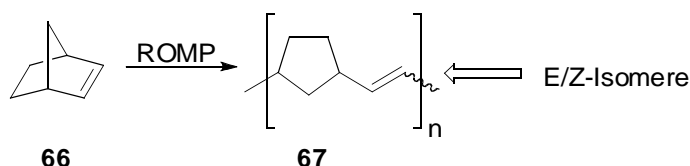


**Abbildung 3.42:** Ausschnitte aus bei verschiedenen Temp. aufgenommenen  $^1\text{H}$ -NMR von Komplex **65o**.

### 3.5.3 Katalyseeigenschaften der Hoveyda-Komplexe

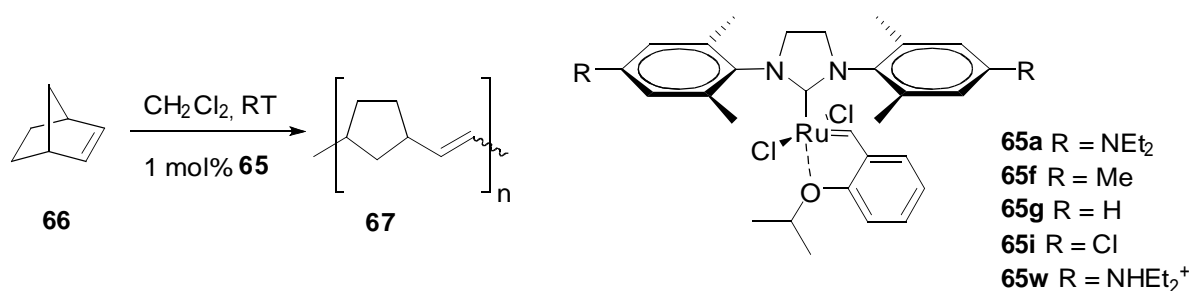
Die Katalyse-Tests mit den synthetisierten Hoveyda-Komplexen **65** wurden mit einer besonderen Fragestellung durchgeführt: Hat die elektronische Variation des NHC-Liganden in den Komplexen **65** einen Einfluss auf die Stereochemie der gebildeten Produkte?

Hintergrund dieser Frage ist eine Veröffentlichung von *Leitner*, der mit verschiedenen, strukturell unterschiedlichen Ruthenium-Komplexen Ringöffnende Metathese Polymerisationen von Norbornen **66** durchführte und dabei einen Einfluss der Struktur auf das *E/Z*-Verhältnis in Polynorbornen **67** festgestellt hat.<sup>90</sup> Somit stellte sich die Frage, ob dieser Einfluss auch allein durch eine elektronische Variation der Komplexe zu erreichen ist.



**Abbildung 3.43:** *E/Z*-Isomerie in Polynorbornen **67**.

Die Polymerisation von Norbornen **66** wurde mit den elektronisch variierten Komplexen **65**, wie in **Abbildung 3.44**, gezeigt durchgeführt.



**Abbildung 3.44:** ROMP von Norbornen **66** mit Komplexen **65**.

Das Verhältnis von E- zu Z-konfiguriertem Polynorbornen wurde durch den Vergleich der entsprechenden Signale im <sup>1</sup>H-NMR bestimmt. Die Resultate sind in **Tabelle 3.18** dargestellt.

Komplex	% Z
<b>65a</b> (R = NEt <sub>2</sub> )	55
<b>65f</b> (R = Me)	57
<b>65g</b> (R = H)	59
<b>65i</b> (R = Cl)	65
<b>65w</b> (R = NHEt <sub>2</sub> <sup>+</sup> )	50

**Tabelle 3.18:** Anteil Z-Isomer in Polynorbornen **67**.

Betrachtet man zunächst die Katalyseergebnisse der Komplexe **65a-i** erkennt man, dass der Anteil an *Z*-Isomer gut mit den elektronischen Eigenschaften von *R* korreliert. Der Komplex **65a** mit elektronendonierendem Rest  $\text{NEt}_2$  am HNC-Liganden führt zu dem niedrigsten beobachteten *Z*-Anteil. Der Übergang zu schwach donierendem Rest  $R = \text{Me}$ , elektroneutralem Rest  $R = \text{H}$  und elektronenziehendem Rest  $R = \text{Cl}$  führt zu einem kontinuierlich steigenden *Z*-Anteil im Polymer.

Wird Komplex **65w** als Katalysator verwendet, sollte ein noch höherer Anteil an *Z*-konfigurierten Doppelbindungen beobachtet werden. Dies ist jedoch nicht der Fall. Tatsächlich sinkt der *Z*-Anteil auf 50 %. Möglicherweise ist dies auf andere Effekte zurückzuführen. Eine Möglichkeit ist die Beeinflussung der Polymerisation durch die vorhandenen sauren Protonen. Um dies auszuschließen wurde eine Polymerisation mit Komplex **65f** als Katalysator und protoniertem *N,N*-Dimethylanilin als Additiv durchgeführt. Es wurde ein *Z*-Anteil von 57 % im Polymer festgestellt. Innerhalb der Fehlergrenze kann somit eine Beeinflussung der Polymerisation durch die am Stickstoff befindlichen Protonen ausgeschlossen werden. Die Ursache des unerwarteten *Z*-Anteils der Doppelbindungen im Polymer bleibt somit unklar.

Es ist weiterhin zu bemerken, dass der Einfluss der elektronischen Variation am NHC-Liganden auf die Stereochemie der Polymerisation von Norbornen **66** vergleichbar mit dem Einfluss durch eine strukturelle Variation ist. *Leitner* erreicht durch strukturelle Veränderungen der Liganden eine Variation von 70 – 86 % *E*-konfigurierte Doppelbindungen.

---

#### 3.5.4 Cyclovoltammetrie

---

Von *Süßner* und *Plenio* wurden, wie in **Kapitel 1.5** beschrieben, bereits einige *Hoveyda*-Komplexe cyclovoltammetrisch vermessen. Die Resultate sind in **Abbildung 3.45** wiedergegeben.

---

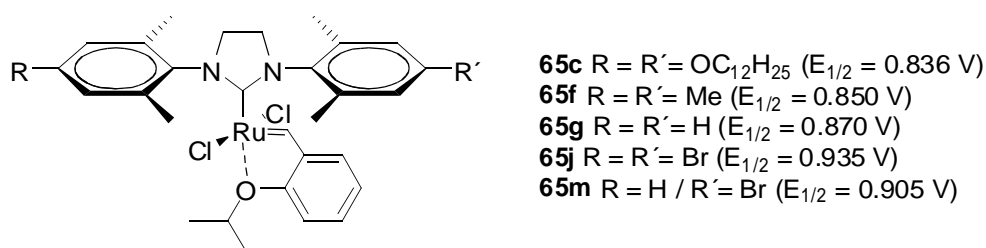


Abbildung 3.45: Redoxpotentiale Hoveyda-Komplexe nach Süßner und Plenio.

Zur Ergänzung dieser Daten sollten von den Komplexen **65a**, **65n** und **65o** die Halbstufenpotentiale bestimmt werden. Alle drei Verbindungen zeigten jedoch ein unerwartetes Redoxverhalten. Dies ist in **Abbildung 3.46** (links) zunächst an Komplex **65o** gezeigt. Es konnte lediglich eine Oxidationswelle bei 0.820 V beobachtet werden. Bei Komplex **65n** tritt ebenfalls nur eine Oxidationswelle auf. Die für Komplex **65a** durchgeführte CV (**Abbildung 3.45**, rechts) zeigt insgesamt drei Prozesse. Zwei irreversible Oxidationen bei 0.740 V bzw. 0.882 V und ein reversibler Prozess bei 1.221 V.

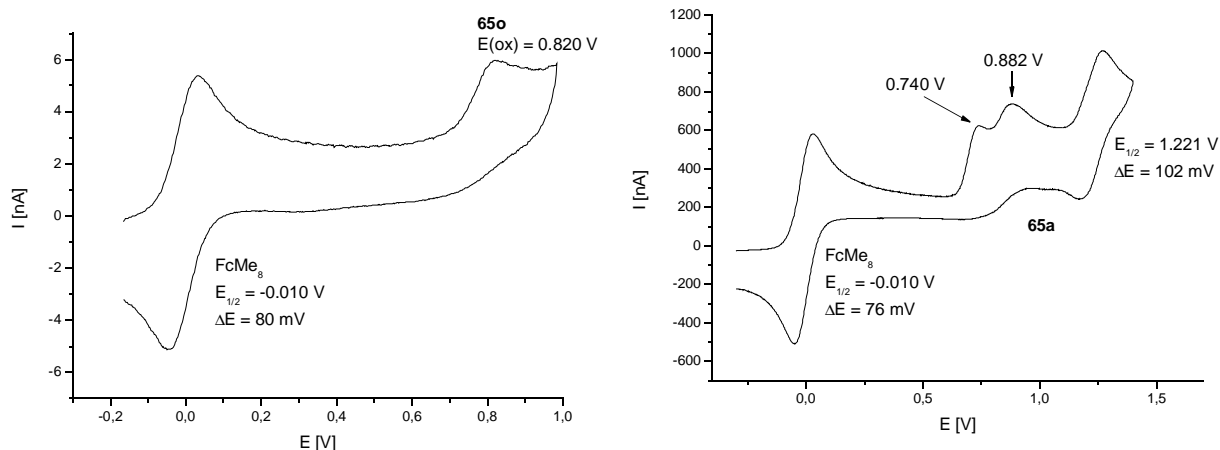


Abbildung 3.46: CV der Komplexe **65a** (rechts) und **65o** (links).

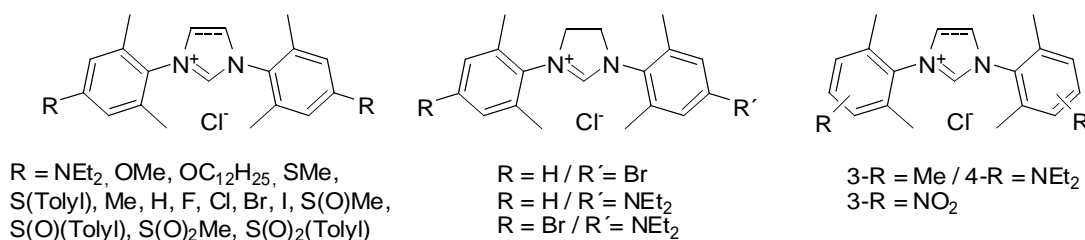
Alle von Süßner und Plenio cyclovoltammetrisch vermessenen Komplexe zeigten reversible Redoxprozesse und konnten im Rahmen dieser Arbeit reproduziert werden. Warum die gezeigten Komplexe **65a**, **65n** und **65o** ein irreversibles Redoxverhalten zeigen bleibt unklar. Alle drei vermessenen Komplex weisen mindestens einmal den Substituenten  $R = \text{NEt}_2$  auf. Inwieweit dies jedoch einen Einfluss auf die Stabilität der Ru(III)-Spezies nach der elektrochemischen Oxidation besitzt, konnte nicht geklärt werden.

## 4 Zusammenfassung und Ausblick

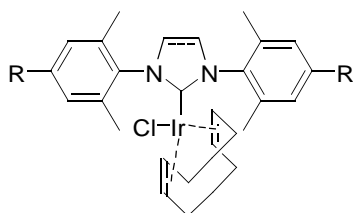
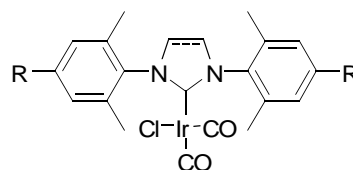
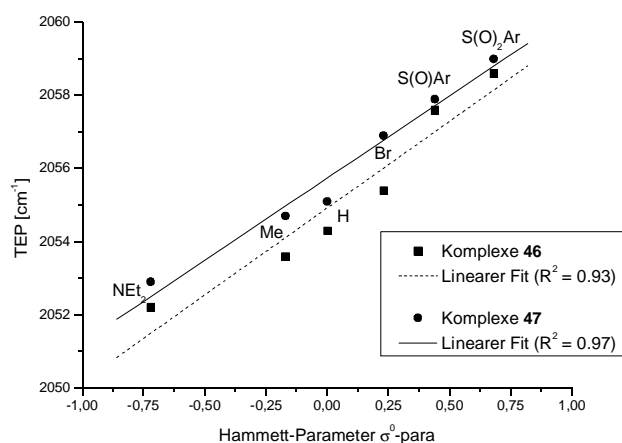
In einer im Jahr 2005 erschienen Publikation konnten *Süßner* und *Plenio* den signifikanten Einfluss elektronisch unterschiedlicher Substituenten an NHC-Liganden auf das Redoxpotential einiger *Grubbs-II*- bzw. *Hoveyda*-Komplexe zeigen.<sup>61</sup> Dies war Anlass zur Vermutung, dass die Donoreigenschaften der NHC-Liganden durch eine Variation der Substituenten beeinflusst wird. Des Weiteren wurde in der Publikation eine Übertragung der elektronischen Information der Substituenten auf das Zentralmetall über  $\pi$ -stacking Wechselwirkungen zwischen einem Arylring des NHC-Liganden und der Ru=CHPh-Einheit der Komplexe postuliert. Dieses Phänomen soll systematisch untersucht werden. Somit lassen sich folgende Ziele und Fragestellungen für die vorliegende Arbeit formulieren:

- Es sollten NHC-Liganden mit variablen elektronischen Eigenschaften aber möglichst gleich bleibenden sterischen Eigenschaften synthetisiert werden.
- Die Donoreigenschaften dieser NHC-Liganden sollten durch die Charakterisierung der entsprechenden  $[\text{IrCl}(\text{NHC})(\text{cod})]$  bzw.  $[\text{IrCl}(\text{NHC})(\text{CO})_2]$  Komplexe mittels Cyclovoltammetrie (CV) bzw. IR-Spektroskopie untersucht werden.
- Es stellt sich folgende Frage: Welchen Einfluss besitzen die elektronisch variierten NHC-Liganden in *Grubbs-II* bzw. *Hoveyda*-Komplexen auf deren Redoxpotential Ru(II)/Ru(III), deren spektroskopische und katalytische Eigenschaften?
- Lassen sich aus den oben genannten Untersuchungen Evidenzen für die postulierte  $\pi$ -stacking Wechselwirkung ableiten?

Zunächst wurden insgesamt 37 Azoliumsalze als Vorläuferverbindungen zu den entsprechenden NHC-Liganden synthetisiert:

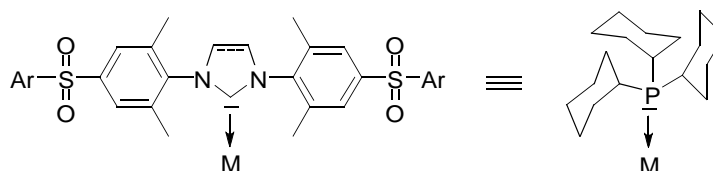


Zur Untersuchung der Frage nach dem Einfluss der Substituenten R auf das Donorvermögen, wurden die Iridiumkomplexe **44** und **45**, bzw. **46** und **47** synthetisiert.

**ungesättigt****44a** R = NEt<sub>2</sub>**44c** R = OC<sub>12</sub>H<sub>25</sub>**44f** R = Me**44g** R = H**44j** R = Br**44q** R = S(O)(Tolyl)**44s** R = S(O)<sub>2</sub>(Tolyl)**gesättigt****45a** R = NEt<sub>2</sub>**45c** R = OC<sub>12</sub>H<sub>25</sub>**45f** R = Me**45g** R = H**45j** R = Br**45q** R = S(O)(Tolyl)**45s** R = S(O)<sub>2</sub>(Tolyl)**ungesättigt****46a** R = NEt<sub>2</sub>**46f** R = Me**46g** R = H**46j** R = Br**46q** R = S(O)(Tolyl)**46s** R = S(O)<sub>2</sub>(Tolyl)**gesättigt****47a** R = NEt<sub>2</sub>**47f** R = Me**47g** R = H**47j** R = Br**47q** R = S(O)(Tolyl)**47s** R = S(O)<sub>2</sub>(Tolyl)

Die Untersuchung der CO-Streckschwingungen in Iridium-Komplexen des Typs **46** und **47** ist eine etablierte Methode zur Quantifizierung des Donorvermögens der NHC-Liganden. Aus diesem Grund wurden aus den IR-Banden der Carbonyl-Liganden die entsprechenden *Tolman Electronic Parameter* (TEP) nach *Crabtree*

berechnet,<sup>54</sup> und eine gute Korrelation mit den Hammett-Parametern ( $\sigma^0$ -para) der jeweiligen Substituenten R gefunden. Bemerkenswert ist, dass der stark elektronenziehende Rest S(O)<sub>2</sub>Ar in den Komplexen **46s** und **47s** die Donoreigenschaften der NHC-Liganden auf das Niveau von Tricyclohexylphosphin herabsetzt.

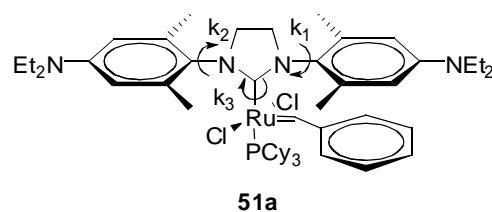


Des Weiteren wurden für die Komplexe **44** und **45** deren Halbstufenpotentiale ( $E_{1/2}$ ) bestimmt und gegen die jeweiligen Hammett-Parameter aufgetragen. Vergleicht man die Korrelation der TEP-Werte der Komplexe **46** und **47** und die Korrelation der  $E_{1/2}$ -Werte der Komplexe **44** und **45** mit den jeweiligen Hammett-Parametern der Substituenten, stellt





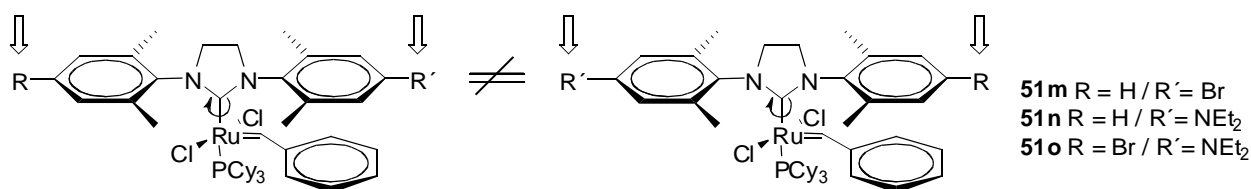
Aus dynamischen NMR-Untersuchungen konnten Rotationsbarrieren bei einer Auswahl an Komplexen bestimmt werden. Typische Werte sind am Beispiel von Komplex **51a** gezeigt. Es sind 89 kJ/mol für die Rotation  $k_3$  um die Ru-NHC-Bindung und jeweils 63 kJ/mol für die Rotationen  $k_1$  und  $k_2$  für die beiden Rotationen um die *N*-Aryl-Bindungen.



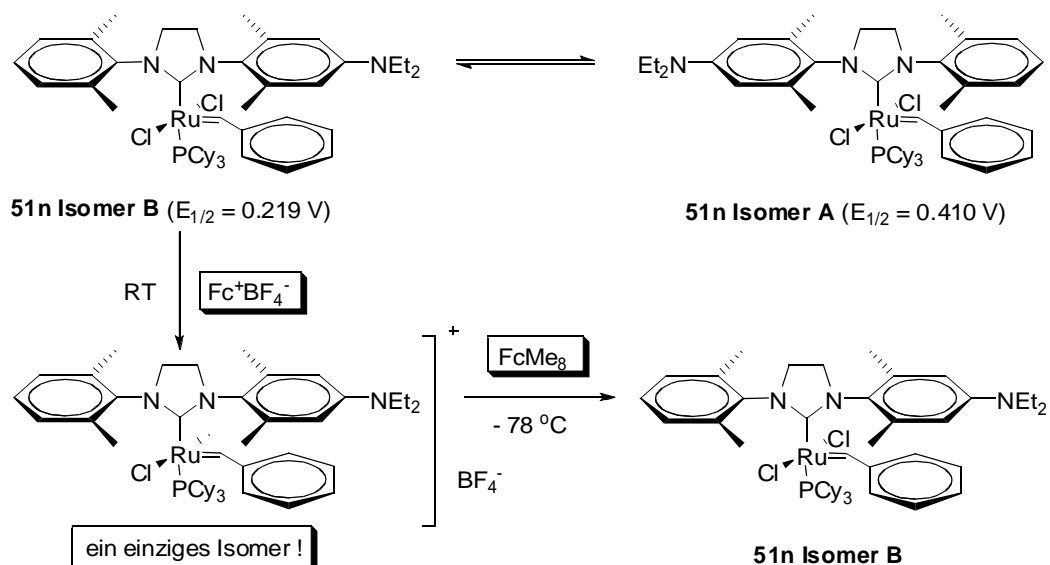
$$\Delta G(k_3) = 89 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G(k_1) = \Delta G(k_2) = 63 \text{ kJ/mol}$$

Die vergleichsweise hohe Barriere der Rotation um die Ru-NHC-Bindung erklärt ein bei unsymmetrisch substituierten Komplexen beobachtetes Phänomen: Deren NMR-Spektren zeigen das Vorliegen von zwei Atropisomeren bei Umgebungstemperatur.

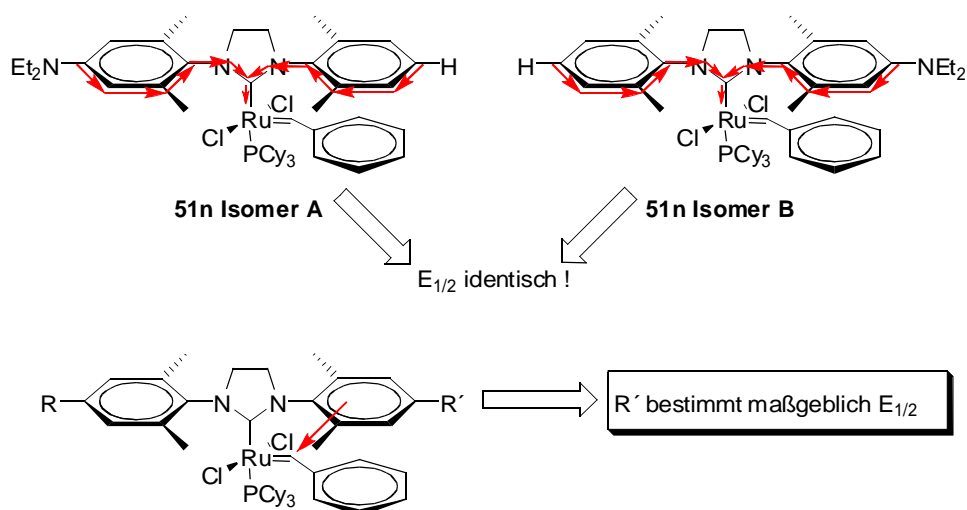


Die Isomerengemische der Komplexe **51n** und **51o** zeigen jeweils zwei separierte Redoxprozesse. Durch chemische Oxidation der im Gleichgewicht stehenden Isomere **A** und **B** der Verbindung **51n** mit  $\text{Fc}^+\text{BF}_4^-$  und anschließender Reduktion gelang eine nahezu quantitative Überführung des Isomerengemischs in das kathodische Isomere. Dessen Identität (**Isomer B**) konnte per  $^1\text{H}$ -NMR bestätigt werden.



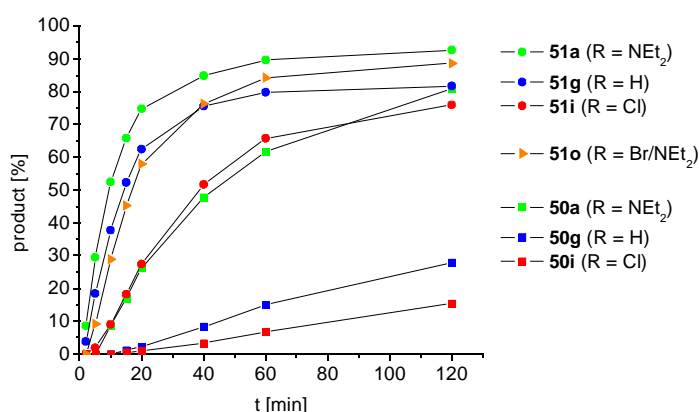
Somit kann **51n Isomer B** eindeutig dem kathodischen Redoxpotential ( $E_{1/2} = 0.219 \text{ V}$ ) und **51n Isomer A** dem anodischen Redoxpotential ( $E_{1/2} = 0.410 \text{ V}$ ) zugeordnet werden.

Dies hat eine besondere Bedeutung für die Frage: Lassen sich Evidenzen für die postulierte  $\pi$ -stacking Wechselwirkung finden? Geht man zunächst davon aus, dass ausschließlich der Weg über die Bindungen beschritten wird, so hat dies für die beiden Isomere des Komplex **51n** die Konsequenz, dass ein identisches Halbstufenpotential zu erwarten wäre. Genau dies ist jedoch nicht der Fall. Die Halbstufenpotentiale ( $E_{1/2}(\text{Isomer B}) = 0.219 \text{ V}$ ;  $E_{1/2}(\text{Isomer A}) = 0.410 \text{ V}$ ) der beiden Isomere sind somit ein starkes Indiz dafür, dass zumindest ein gewisser Teil der elektronischen Information durch den Raum hinweg übertragen werden muss. Der Arylring oberhalb der Benzyliden-Funktion bestimmt maßgeblich das Halbstufenpotential des Zentralmetall.



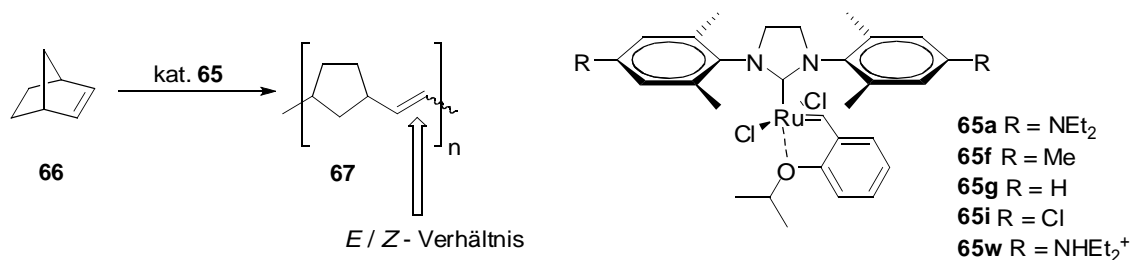
Als Konsequenz daraus stellt sich folgende Frage: Tritt diese *through space* Wechselwirkung in den *Grubbs-II*-Komplexen oder in den oxidierten *Grubbs-II*-Komplexen auf? In den Ru(II)-Komplexen **51m-o** liegen die Isomerenverhältnisse jeweils bei ca. 1:1. Dies legt den Schluss nahe, dass eine sehr geringe Energiedifferenz zwischen den beiden Isomeren vorliegt. Somit kann als Hypothese formuliert werden: Die  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen der Ru=CHPh-Einheit und dem oberhalb befindlichen Arylring sind nur in den oxidierten *Grubbs-II*-Komplexen signifikant.

Welchen Einfluss hat der Substituent R auf die Eigenschaften der Komplexe als Katalysatoren für die Olefinmetathese? Zur Klärung dieser Frage wurde eine Auswahl der Komplexe in verschiedenen Testreaktionen wie der Ring-



schlussmetathese (RCM) oder der Kreuzmetathese (CM) untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass der elektronen-donierende Substituent R = NEt<sub>2</sub> zu einer Erhöhung der katalytischen Aktivität führt, wohingegen der der Substituent R = Cl zu einem deutlichen Einbruch der Aktivität führt. Dies ist am Beispiel der CM von Hexenylacetat und Methylacrylat gezeigt.

Mit einer Auswahl der *Grubbs-II*-Komplexe wurden die entsprechenden *Hoveyda*-Komplexe synthetisiert. Deren katalytische Eigenschaften wurden in der Ringöffnenden Metathese Polymerisation (ROMP) von Norbornen getestet. Insbesondere wurde der Einfluss verschiedener Substituenten an dem NHC-Liganden auf das Verhältnis von *E*- zu *Z*-konfigurierten Doppelbindungen im Polymer untersucht.



In dem mit Komplex **65a** polymerisierten Norbornen liegt der Anteil von *Z*-konfigurierten Doppelbindungen bei 56 %. Dieser steigt über 57 % (**65f**) und 59 % (**65g**) zu 65 % (**65i**) hin an. Komplex **65w** mit dem sehr stark elektronenziehenden Substituenten NHET<sub>2</sub><sup>+</sup> sollte dieser Reihe folgend den höchsten Anteil an *Z*-konfigurierten Doppelbindungen in Polynorbornen liefern. Das Gegenteil ist jedoch der Fall. In mit **65w** polymerisiertem Norbornen liegt das *E/Z*-Verhältnis bei 50 zu 50.

Weiterführende Arbeiten zu dem hier vorgestellten Thema sollten sich mit folgenden Fragestellungen beschäftigen:

- Aufgrund der annähernd gleichen Isomerenverhältnisse der Komplexe **51m-o** wurde die Hypothese geäußert, dass die angesprochenen *through space* Wechselwirkungen nur in den oxidierten *Grubbs-II*-Komplexen signifikant sind. Dies muss im Detail studiert werden. Mögliche Ansätze wären die Synthese weiterer, unsymmetrisch substituierter *Grubbs-II*-Komplexe, deren Substituenten sich in ihren elektronischen Eigenschaften maximal unterscheiden (z.B.  $R = \text{NEt}_2$  /  $R' = \text{S(O)}_2\text{Ar}$ ), und die Isolierung und Charakterisierung der entsprechenden Ru(III)-Verbindungen.
  - Im Rahmen dieser Arbeit gelang die Synthese mehrfach nitrierter NHC-Vorläufer-Verbindungen, die Synthese der Iridium-Komplexe und deren Untersuchung wurde jedoch nicht durchgeführt. Das Donorvermögen dieser Nitro-NHC-Liganden sollte noch weiter herabgesetzt sein, als dass in  $\text{S(O)}_2\text{Ar}$  funktionalisierten NHC-Liganden der Fall ist.
-

---

## 5 Experimental Part

---

---

### 5.1 General Considerations

---

All chemicals were purchased as reagent grade from commercial suppliers and used without further purification, unless otherwise noted. All reactions involving Ruthenium and Iridium complexes were performed under an atmosphere of argon. thf was distilled over potassium, Toluene over sodium, diethylether over sodium/potassium-alloy under an argon-atmosphere.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  was dried over  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  and condensed under Ar.

$^1\text{H}$ -NMR,  $^{13}\text{C}$ -NMR and  $^{31}\text{P}$ -NMR spectra were recorded on Bruker DRX 500 at 500 MHz ( $^1\text{H}$ ), 126 MHz ( $^{13}\text{C}$ ) and 202 MHz ( $^{31}\text{P}$ ), respectively, on Bruker DRX 300 at 300 MHz ( $^1\text{H}$ ), 75 MHz ( $^{13}\text{C}$ ), 121 MHz ( $^{31}\text{P}$ ) or on Bruker AM 200 at 200 MHz ( $^1\text{H}$ ) or 81 MHz ( $^{31}\text{P}$ ). The chemical shifts are given in parts per million (ppm) on the delta scale ( $\delta$ ) and are referenced to tetramethylsilane ( $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -NMR = 0 ppm) or the residual solvent peak.  $^{31}\text{P}$ -NMR was referenced to  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (65% aq. = 0 ppm) or  $\text{PMe}_3$  (= -63 ppm). Abbreviations for NMR data: s = singlet; d = doublet; t = triplet; q = quartet; sep = septett; m = multiplet; bs = broad signal; arom. = aromatic protons.

UV/VIS spectra were recorded on a Zeiss Specord S10 Spectrometer.

IR spectra of the metal carbonyls were recorded on a Perkin-Elmer 1600 IR spectrometer in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  solution as films between KBr plates.

GC analysis was performed on CP-Sil 8 CB column (15 m,  $d_i$  = 0.25 mm, Varian) with Perkin Elmer Clarus 500 GC AutoSystem.

HR-MS (EI) was performed on a Finnigan MAT95 mass spectrometer.

The standard electrochemical instrumentation consisted of an EG&G 273A-2 potentiostat-galvanostat. A three-electrode configuration was employed. The working electrode was a

---

Pt disk (diameter 1 mm) sealed in soft glass with a Pt wire as counter electrode. The pseudo reference-electrode was a Ag wire. Potentials were calibrated internally against the formal potential of octamethylferrocene (-0.010 V vs. Ag/AgCl). All cyclic voltammograms and square wave voltammograms were recorded in dry CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> under an atmosphere of Ar. As supporting electrolyte NBu<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> (c = 0.1 mol/L) was used. Specifications for the square wave voltammetry: pulse height 50 mV; frequency 15 Hz.

Thin layer chromatography (TLC) was performed using silica gel 60 F 254 (0.2 mm) on aluminium plates. For preparative chromatography *E. Merck* silica gel 60 (0.063-0.20 mesh) was used.

Hydrogenations were performed in a büchiglasuster bmd 075 AG metal/glas-reactor.

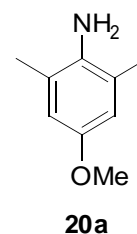
The following compounds were prepared according to literature procedures: 2,6-dimethyl-4-diethylaminoaniline<sup>91</sup>, 2,6-dimethyl-4-(methylthio)aniline,<sup>92</sup> 2,6-dimethyl-4-bromoaniline and 2,6-dimethyl-4-iodoaniline as described for the 2,6-diisopropyl derivatives<sup>93</sup>, 2,6-dimethyl-4-nitroaniline<sup>94</sup>, *N*-(2-hydroxyethyl)-2,6-dimethylaniline **41a**<sup>95</sup>, [IrCl(cod)]<sub>2</sub><sup>96</sup>, IrCl(cod)PCy<sub>3</sub> **48**<sup>97</sup>, Cl<sub>2</sub>Ru=CHPh(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub> **2**<sup>98</sup>, *N,N*-diallyltosylamide **55**<sup>99</sup>, bis(2-methylallyl)diethylmalonate **57**<sup>100</sup>, Cl<sub>2</sub>Ru=CHPh(PCy<sub>3</sub>)(IMes) **50f** and Cl<sub>2</sub>Ru=CHPh(PCy<sub>3</sub>)(SIMes) **51f**<sup>101</sup>, 2-isopropoxystyrene **64**<sup>102</sup>, Cl<sub>2</sub>Ru=CH(2-O<sup>i</sup>PrPh)(Mes) **65f**<sup>103</sup>. Compounds **50u** and **51u** were kindly provided by MSc. Sutapa Roy, compound **43v** was kindly provided by Dipl.-Ing. Dirk Schoeps.

---

## 5.2 Synthesis of Imidazolium / Imidazolinium Chlorides

### 5.2.1 Synthesis of new Anilines

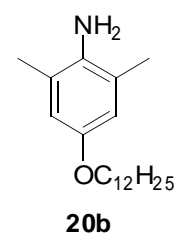
**2,6-dimethyl-4-methoxyaniline 20a.** 2,4-dinitroaniline (36.62 g, 0.2 mol, 1 eq) was diazotized using  $\text{NaNO}_2$  and  $\text{HCl}$ . The resulting solution of the diazonium chloride was transferred *via cannula* to a solution of 3,5-dimethylanisol (15.0 g, 110 mmol) in glacial acetic acid (350 mL) at 0 °C. The reaction mixture was stirred for 24 h at room temperature and poured into water (1 L). The resulting red azo dye was filtered off and redissolved in  $\text{CHCl}_3$ . The solution was washed with saturated  $\text{NaHCO}_3$ -solution and dried over  $\text{MgSO}_4$ . The solvent was evaporated and 23.97 g of the crude azo dye were obtained. A sample (10 g, 30.3 mmol, 1 eq) was dissolved in thf/ethanol (8:1 vol/vol, 150 mL) and hydrogenated using palladium on charcoal as catalyst (10 w% Pd, 3.22 g, 3.0 mmol,  $p(\text{H}_2) = 5$  bar). After 5 h the reaction mixture was filtrated over celite and the solvent was evaporated. The crude product was purified by column chromatography (silica gel, cyclohexane/ethyl acetate (2:1). 0.89 g (19 %) of 2,6-dimethyl-4-methoxyaniline were obtained.



**$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  [ppm] 2.17 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 3.34 (s, 2H,  $\text{NH}_2$ ), 3.73 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 6.55 (s, 2H, arom.).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  [ppm] 18.0, 55.7, 113.9, 123.2, 136.4, 152.0.

**2,6-Dimethyl-4-dodecyloxyaniline 20b.**  $\text{NaOH}$  (8.0 g, 0.2 mol, 1.5 equiv) was dissolved in water (100 mL), 3,5-dimethylphenol (16.2 g, 133 mmol, 1.0 equiv) was added and the mixture was stirred for 0.5 h. A solution of dodecylbromide (24.6 mL, 133 mmol, 1.0 equiv) in ethanol (100 mL) was added and the reaction mixture stirred at 100 °C for 14 h. After cooling to room temperature, the product was extracted with diethyl ether (3 times 100 mL). The combined organic layers were dried over  $\text{MgSO}_4$  and the solvent was evaporated *in vacuo*. Yield: 16.1 g (41%) of 3,5-dimethyl-dodecyloxybenzene. The crude product was dissolved

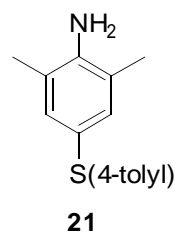


in glacial acetic acid (500 mL). The solution was cooled to 0 °C and 2,4-dinitrophenyldiazonium chloride solution, prepared from 2,4-dinitroaniline (15.28 g, 83.4 mmol, 1.5 equiv) and NaNO<sub>2</sub> (5.76 g, 83.4 mmol, 1.5 equiv) in aqueous HCl (5 M, 100 mL), was added. The reaction mixture was stirred for 14 h at room temperature. After this time, The red azo dye was filtrated, redissolved in CHCl<sub>3</sub> (250 mL), and washed with saturated NaHCO<sub>3</sub> solution. The organic layer was dried over MgSO<sub>4</sub> and the solvent was evaporated *in vacuo*. A sample of the azo dye (7.0 g, 14.5 mmol) was dissolved in thf/EtOH (8:1, 200 mL) and hydrogenated using Pd on Charcoal (10 wt%, 10 mol% Pd, 1.53 g, 1.4 mmol, p(H<sub>2</sub>)=5 bar). After 5 h, the reaction mixture was filtered over Celite and the solvent evaporated *in vacuo*. Purification by column chromatography (silica gel, cyclohexane/ethyl acetate 2:1) gave 2.39 g (54%) of 2,6-dimethyl-4-dodecyloxyaniline.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ [ppm] 0.88 (t, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.20–1.50 (m, 18H, CH<sub>2</sub>), 1.72 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.16 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), ca. 3.10–3.50 (br s, 2H, NH<sub>2</sub>), 3.86 (t, 2H, OCH<sub>2</sub>), 6.55 (s, 2H; arom.).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ [ppm] 13.1, 16.9, 21.7, 25.1, 28.3–28.7, 30.9, 67.6, 113.8, 122.1, 135.2, 150.6.

**2,6-Dimethyl-4-(*p*-tolylthio)aniline 21.** Following a general procedure by *Kwong and Buchwald*,<sup>104</sup> 2,6-dimethyl-4-iodoaniline (3.00 g, 12.1 mmol, 1.0 equiv), CuI (120 mg, 0.63 mmol, 5 mol%), and K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (3.31 g, 24.0 mmol, 2.0 equiv) were weighed into a *Schlenk* flask under an atmosphere of Ar. Isopropanol (12 mL, techn. grade), ethyleneglycol (1.3 mL), and 4-methylthiophenol (2.8 mL, 24.2 mmol, 2.0 equiv) were added. The reaction mixture was stirred at 80 °C for 4 d, then poured into water (50 mL), and extracted with diethyl ether (3 times 50 mL). The combined organic layers were dried over MgSO<sub>4</sub> and the solvent was evaporated *in vacuo*. Purification by column chromatography (silica gel; cyclohexane/ethyl acetate 5:1) gave 2,6-dimethyl-4-(*p*-tolylthio)aniline (2.56 g; 88%) as a brown solid.

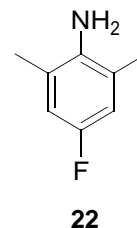


**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ [ppm] 2.14 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 2.27 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.64 (s, 2H, NH<sub>2</sub>), 7.01 (m, 2H, arom.), 7.06 (m, 2H arom.), 7.10 (m, 2H; arom. CH).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ [ppm] 17.5, 20.9, 120.4, 122.6, 128.0, 128.3, 129.6, 134.3, 136.1, 142.6.



**2,6-dimethyl-4-fluoroaniline 22.** 3,5-dimethylaniline (34.5 mL, 268 mmol, 1 eq) was diazotized at 0 °C using NaNO<sub>2</sub> and HCl as described for compound **20a**. The resulting solution of the corresponding diazonium chloride was treated with aq. HBF<sub>4</sub> (8 M, 33.50 mL, 268 mmol, 1 eq), stirred at 0 °C for 2 h and the diazoniumtetrafluoroborat was filtered off. The white solid was washed with cold water (20 mL), a cold mixture of methanol/diethylether (1:1 vol/vol, 20 mL) and diethylether (20 mL). The product was dried *in vacuo*. The diazoniumtetrafluoroborat was heated to 75 °C at which point the evolution of N<sub>2</sub> und BF<sub>3</sub> started. After the evolution had ceased the crude product was distilled. 14.51 g (55 %) 3,5-dimethylfluorbenzene were obtained as a colourless oil.



**<sup>1</sup>H-NMR** (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ [ppm] = 2.29 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 6.68 (m, 3H, arom.).

To neat 3,5-dimethylfluorobenzene (14.51 g, 117 mmol, 1 eq) was added drop wise fuming HNO<sub>3</sub> (96 %, 4.77 mL, 7.25 g, 1 eq) at -15 °C.<sup>105</sup> The mixture was stirred for 3 h at room temperature, poured into water (100 mL) and extracted with diethylether (3 times 100 mL). The combined organic layers were washed with saturated Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-solution and dried over MgSO<sub>4</sub>. The solvent was evaporated to give a mixture of 2,6-dimethyl-4-fluoro-nitrobenzene and 2,4-dimethyl-6-fluoro-nitrobenzene. The isomers were separated by column chromatography (silica gel, cyclohexane/ethylacetate 8:1, R<sub>F</sub> = 0.40). 3.63 g (18 %) 2,6-dimethyl-4-fluoronitrobenzene were obtained.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ [ppm] 2.32 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 6.82 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-F</sub> = 9 Hz, 2H, arom.)

**<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ [ppm] = 17.8, 115.6 (d, <sup>2</sup>J<sub>C-F</sub> = 24 Hz), 132.8 (d, <sup>3</sup>J<sub>C-F</sub> = 9 Hz), 148.7, 162.2 (d, <sup>1</sup>J<sub>C-F</sub> = 252 Hz).

2,6-dimethyl-4-fluoronitrobenzene (3.63 g, 21.5 mmol, 1 eq) was dissolved in glacial acetic acid (150 mL) and hydrogenated using palladium on charcoal as catalyst (10 w% Pd, 2.29 g, 2.2 mmol, p(H<sub>2</sub>)= 5 bar). After 5 h the reaction mixture was filtrated over celite, neutralized with NaOH solution (1 M) and extracted with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3 times 100 mL). The combined organic layers were dried over MgSO<sub>4</sub> and the solvent was evaporated. 1.97 g (66 %) 2,6-dimethyl-4-fluoroaniline were obtained.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ [ppm] 2.15 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 3.39 (bs, 2H, NH<sub>2</sub>), 6.66 (d, 2H, arom., <sup>3</sup>J<sub>H,F</sub> = 9.0 Hz).

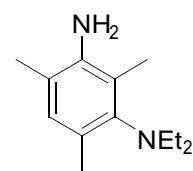
**<sup>13</sup>C-NMR** (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ [ppm] 17.8, 114.4 (d, <sup>2</sup>J<sub>C,F</sub> = 22.4 Hz), 123.1 (d, <sup>3</sup>J<sub>C,F</sub> = 7.5 Hz), 138.6, 155.6 (d, <sup>1</sup>J<sub>C,F</sub> = 235 Hz).

**2,4,6-trimethyl-3-diethylaminoaniline**

**23**

2,4,6-trimethyl-1,3-

diaminobenzene (15.0 g, 100 mmol, 1 eq) was dissolved in 100 mL ethylacetate and cooled to 0 °C. Acetic anhydride (9.45 mL, 100 mmol, 1 eq) was added drop wise. The reaction mixture was stirred for 30 min and the white precipitate was filtered off. The crude product (16.2 g, 84.3 mmol, 1



**23**

eq) was dissolved in acetonitrile (300 mL) and iodoethane (13.5 mL, 169 mmol, 2 eq) and NaHCO<sub>3</sub> (14.2 g, 169 mmol, 2 eq) were added. The reaction mixture was stirred for 3 days at 60 °C and poured into water (400 mL). The mixture was extracted with ethylacetate (3 times 300 mL). The combined organic layers were dried over MgSO<sub>4</sub> and the solvent was evaporated. To the crude product aqueous HCl (2.5 M, 100 mL) was added. The mixture was refluxed overnight, basified with NaOH and extracted with ethylacetate (3 times 100 mL). The combined organic layers were dried over MgSO<sub>4</sub> and the solvent was evaporated. The product was purified by column chromatography (silica gel, cyclohexane/ethylacetate 2:1, R<sub>F</sub> = 0.64). Yield: 7.50 g (37 % over 3 steps).

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ [ppm] 0.99 (t, 6H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.15 (s, 3H, ArCH<sub>3</sub>), 2.18 (s, 3H, ArCH<sub>3</sub>), 2.21 (s, 3H, ArCH<sub>3</sub>), 3.06 (q, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.43 (s, 2H, NH<sub>2</sub>), 6.73 (s, 1H, arom.).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ [ppm] 13.3, 15.0, 17.5, 18.9, 48.0, 118.7, 122.7, 127.5, 129.8, 141.1, 146.1.

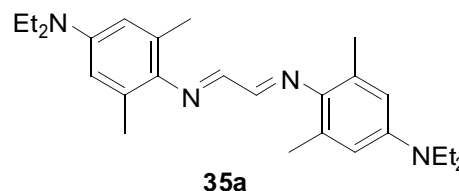
## 5.2.2 Synthesis of Diimines

### General procedure for the synthesis of diimines 35a-k.

The corresponding aniline (2 eq) was dissolved in ethanol (2 mL/mmol), treated with aqueous glyoxal solution (40 w%; 1 eq) and three drops of formic acid. The reaction mixture was stirred over night. The yellow solid was filtered off, washed with cold MeOH and dried *in vacuo*. The volume of the mother liquor was halved and the remaining solution kept at 4 °C over night for a second batch of product.

#### *N,N'*-bis(2,6-dimethyl-4-diethylaminophenyl)ethylenediimine 35a

2,6-dimethyl-4-(diethylamino)aniline (21.85 g, 85 mmol, 2.5 eq); glyoxal (3.9 mL, 34 mmol, 1.0 eq). Yield: 11.65 g (84%).

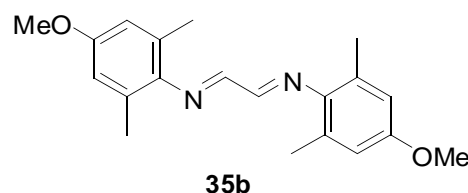


**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ [ppm] 1.17 (t, 12H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.23 (s, 12H, ArCH<sub>3</sub>), 3.34 (q, 8H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 6.43 (s, 4H, arom.), 8.11 (s, 2H, NCH).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ [ppm] 12.8, 19.4, 44.3, 112.0, 129.4, 139.8, 145.4, 162.2.

#### *N,N'*-bis(2,6-dimethyl-4-methoxyphenyl)ethylenediimine 35b

2,6-dimethyl-4-methoxyaniline (0.89 g, 5.89 mmol, 2 eq); glyoxal (0.34 mL, 428 mg, 2.95 mmol, 1 eq). Yield: 708 mg (74 %).

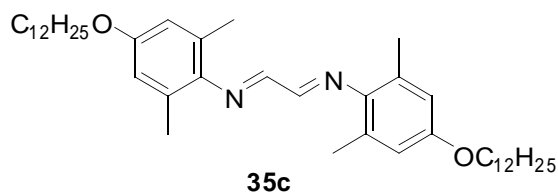


**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ [ppm] 2.20 (s, 12H, CH<sub>3</sub>), 3.79 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 6.57 (s, 4H, arom.), 8.11 (s, 2H, NCH).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ [ppm] 18.5, 55.3, 113.7, 128.6, 143.3, 156.7, 163.5.

***N,N'*-bis(2,6-dimethyl-4-dodecyloxyphenyl)ethylenediimine 35c**

2,6-dimethyl-4-dodecyloxyaniline (2.39 g, 7.8 mmol, 2.0 eq); glyoxal (0.45 mL, 3.9 mmol, 1.0 eq). Yield: 1.18 g (48%).

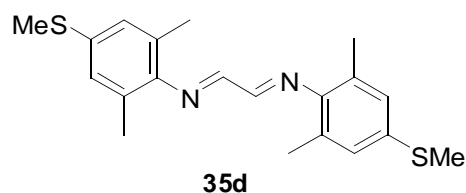


**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ [ppm] 0.88 (t, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.20–1.47 (m, 36H, CH<sub>2</sub>), 1.76 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 2.19 (s, 12H, ArCH<sub>3</sub>), 3.93 (t, 4H, OCH<sub>2</sub>), 6.64 (s, 4H, arom.), 8.09 (s, 2H, NCH).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ [ppm] 14.1, 18.7, 22.7, 26.1, 29.4, 29.4, 29.6, 29.7, 29.7, 31.9, 68.1, 114.2, 128.6, 143.2, 156.3, 163.4.

***N,N'*-bis(2,6-dimethyl-4-thiomethylphenyl)ethylenediimine 35d**

2,6-dimethyl-4-thiomethylaniline (3.0 g, 17.9 mmol, 2 eq); glyoxal (1.03 mL, 1.30 g, 8.97 mmol, 1 eq). Yield: 2.44 g (76 %).

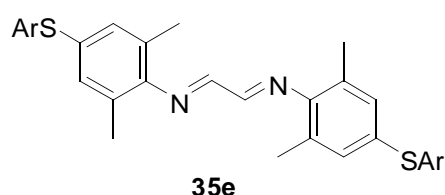


**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ [ppm] 2.17 (s, 12H, ArCH<sub>3</sub>), 2.49 (s, 6H, SCH<sub>3</sub>), 7.02 (s, 4H, arom.), 8.09 (s, 2H, NCH).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ [ppm] 16.4, 18.3, 127.0, 127.6, 134.1, 147.5, 163.4.

***N,N'*-bis(2,6-dimethyl-4-*p*-tolylthiophenyl)ethylenediimine 35e**

2,6-dimethylamino-4-(*p*-tolylthio)aniline (2.56 g, 10.5 mmol, 2.0 eq); glyoxal (0.6 mL, 5.25 mmol, 1.0 eq). Yield: 2.65 g (99%).

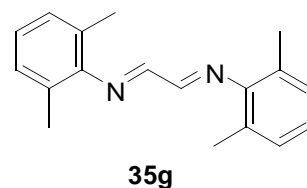


**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) δ [ppm] 2.12 (s, 12H, ArCH<sub>3</sub>), 2.34 (s, 6H, ArCH<sub>3</sub>), 7.08 (s, 4H, arom.), 7.13 (dd, 4H, arom.), 7.27 (dd, 4H, arom.), 8.09 (s, 2H NCH).

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz) δ [ppm] 18.2, 21.8, 127.7, 129.9, 130.8, 131.1, 131.8, 132.5, 137.0, 148.9, 163.4.

***N,N'*-bis(2,6-dimethylphenyl)ethylenediimine 35g**

2,6-dimethylaniline (20.4 mL, 163 mmol, 2 eq); glyoxal (9.33 mL, 82 mmol, 1eq). Yield: 14.33g (75 %).

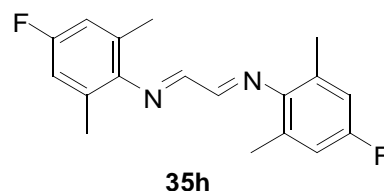


**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 2.18 (s, 12H, CH<sub>3</sub>), 7.00 (t, 2H, arom.), 7.09 (d, 4H, arom.), 8.12 (s, 2H, NCH).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 18.2, 124.8, 126.4, 128.3, 149.9, 163.5.

***N,N'*-bis(2,6-dimethyl-4-fluorophenyl)ethylenediimine 35h**

2,6-dimethyl-4-fluoroaniline (6.00 g, 43.1 mmol, 2 eq); glyoxal (2.5 mL, 21.6 mmol, 1 eq). Yield: 4.85 g (75 %).

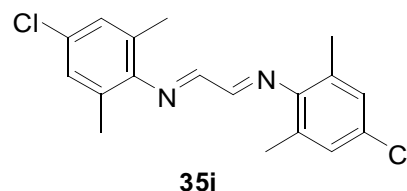


**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ [ppm] 2.18 (s, 12H, CH<sub>3</sub>), 6.81 (d, 4H, arom., <sup>3</sup>J<sub>H,F</sub> = 9 Hz), 8.09 (s, 2H, NCH).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ [ppm] 17.4, 113.7 (d, <sup>2</sup>J<sub>C,F</sub> = 22 Hz), 127.7 (d, <sup>3</sup>J<sub>C,F</sub> = 7.5 Hz), 144.4 (d, <sup>4</sup>J<sub>C,F</sub> = 2.3 Hz), 158.7 (<sup>1</sup>J<sub>C,F</sub> = 243 Hz), 162.9.

***N,N'*-bis(2,6-dimethyl-4-chlorophenyl)ethylenediimine 35i**

2,6-dimethyl-4-chloroaniline (7.19 g, 46 mmol, 2 eq); glyoxal (2.63 mL, 23 mmol, 1 eq). Yield: 4.27 g (56 %).



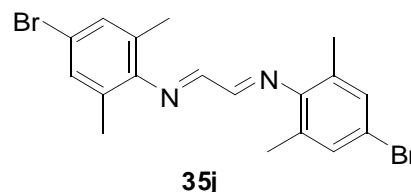
**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ [ppm] 2.15 (s, 12 H, CH<sub>3</sub>), 7.08 (s, 4H, arom), 8.07 (s, 2H, NCH).

**<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ [ppm] 18.2, 128.3, 128.4, 129.4, 148.2, 163.7.

---

***N,N'*-bis(2,6-dimethyl-4-bromophenyl)ethylenediimine 35j**

2,6-dimethyl-4-bromoaniline (5.0 g, 17.8 mmol, 2.0 eq); glyoxal (1.02 mL, 8.9 mmol, 1.0 equiv). Yield: 3.08 g (82%).

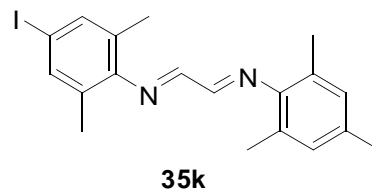


**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ [ppm] 2.15 (s, 12H, CH<sub>3</sub>), 7.16 (s, 4H, arom.), 8.07 (s, 2H, NCH).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ [ppm] 18.2, 117.9, 128.8, 131.1, 148.8, 163.7.

***N,N'*-bis(2,6-dimethyl-4-iodophenyl)ethylenediimine 35k**

2,6-dimethyl-4-iodoaniline (2.87 g, 11.6 mmol, 2 eq); glyoxal (0.67 mL, 5.81 mmol, 1 eq). Yield: 2.04 g (68 %).

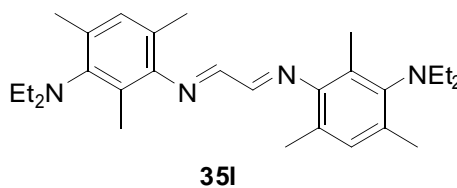


**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ [ppm] 2.12 (s, 12 H, CH<sub>3</sub>), 7.43 (s, 4H, arom.), 8.05 (s, 2H, NCH).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ [ppm] 18.0, 89.2, 129.0, 137.0, 149.6, 163.6.

***N,N'*-bis(2,4,6-trimethyl-3-diethylaminophenyl)ethylenediimine 35l**

2,4,6-trimethyl-3-diethylaminoaniline (7.50 g, 36.7 mmol, 2 eq); glyoxal (2.1 mL, 18.4 mmol, 1 eq). Yield: 4.82 g (60 %).



**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ [ppm] 1.01 (t, 12H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.11 (s, 12H, ArCH<sub>3</sub>), 2.26 (s, 6H, ArCH<sub>3</sub>), 3.05 (q, 8H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 6.89 (s, 2H, arom.), 8.07 (s, 2H, NCH).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ [ppm] 14.7, 14.8, 18.0, 19.1, 47.6, 122.4, 127.7, 130.3, 134.4, 146.0, 148.7, 163.5.

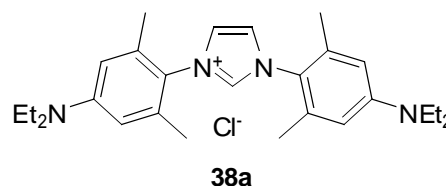
### 5.2.3 Synthesis of Imidazolium Chlorides

#### General procedure for the synthesis of imidazolium chlorides 38a-l

The corresponding diimine (1 eq) was dissolved in anhydrous thf (10 mL/mmol) under an atmosphere of Ar. A solution of paraformaldehyde (1.25 eq) in HCl in dioxane (4 M; 1.3-1.5 eq) was prepared and added to the diimine solution at 0 °C via syringe. The reaction mixture was stirred at room temperature for 4 h, the white precipitate was filtered off, washed with diethylether and dried *in vacuo*.

#### *N,N'*-bis(2,6-dimethyl-4-diethylaminophenyl)imidazolium chloride 38a

*N,N'*-bis(2,6-dimethyl-4-diethylaminophenyl)ethylene-diimine (1.95 g, 4.8 mmol, 1.0 eq); paraformaldehyde (205 mg, 6.84 mmol, 1.4 eq); HCl in dioxane (4 M, 1.8 mL, 7.11 mmol, 1.5 eq). Yield: 1.35 g (62%).

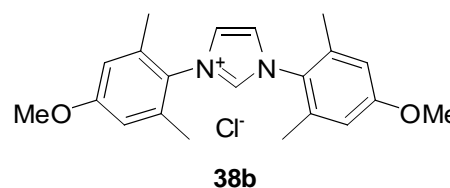


**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, [D<sub>6</sub>]-DMSO) δ [ppm] 1.10 (t, 12H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.06 (s, 12H, CH<sub>3</sub>), 3.38 (q, 8H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 6.56 (s, 4H, arom.), 8.14 (s, 2H, NCHCHN), 9.57 (s, 1H, imidazolium H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, [D<sub>6</sub>]-DMSO) δ [ppm] 12.4, 17.4, 43.7, 110.5, 121.3, 125.2, 134.9, 139.2, 148.3.

#### *N,N'*-bis(2,6-dimethyl-4-methoxyphenyl)imidazolium chloride 38b

*N,N'*-bis(2,6-dimethyl-4-methoxyphenyl)-ethylenediimine (234 mg, 0.72 mmol, 1 eq); paraformaldehyde (27 mg, 0.90 mmol, 1.25 eq); HCl in dioxane (4 M, 0.27 mL, 1.08 mmol, 1.5 eq). Yield: 199 mg (74 %).



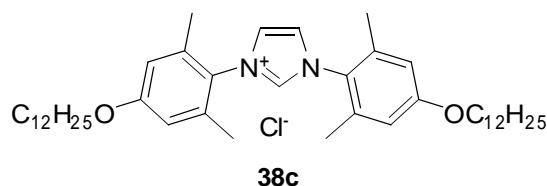
**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, [D<sub>6</sub>]-DMSO) δ [ppm] 2.13 (s, 12H, ArCH<sub>3</sub>), 3.81 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>), 6.96 (s, 4H, arom.), 8.26 (s, 2H, NCHCHN), 9.71 (s, 1H, imidazolium H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75MHz, [D<sub>6</sub>]-DMSO) δ [ppm] 17.2, 55.6, 113.9, 125.0, 126.3, 136.1, 139.0, 160.2.

### ***N,N'*-bis(2,6-dimethyl-4-dodecyloxyphenyl)imidazolium chloride 38c**

*N,N'*-bis(2,6-dimethyl-4-dodecyloxyphenyl)-  
ethylenediimine (650 mg, 1.03 mmol, 1.0 eq);  
paraformaldehyde (38.5 mg, 1.28 mmol,  
1.25 eq); HCl in dioxane (4 M, 0.385 mL, 1.5 eq).

Yield: 435 mg (62%).

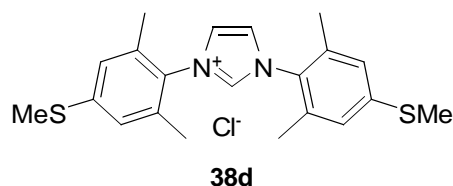


**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, [D<sub>6</sub>]-DMSO) δ [ppm] 0.85 (t, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.20-1.40 (m, 36H, CH<sub>2</sub>), 1.60-1.80 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 2.11 (s, 12H, ArCH<sub>3</sub>), 4.02 (t, 4H, OCH<sub>2</sub>), 6.93 (s, 4H; arom.), 8.24 (s, 2H, NCHCHN), 9.69 (s, 1H, imidazolium H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, [D<sub>6</sub>]-DMSO) δ [ppm] 13.9, 17.4, 22.1, 25.4, 28.5, 28.7, 29.0, 31.3, 67.9, 114.3, 125.0, 126.1, 136.0, 139.0, 159.7.

### ***N,N'*-bis(2,6-dimethyl-4-thiomethylphenyl)imidazolium chloride 38d**

*N,N'*-bis(2,6-dimethyl-4-thiomethylphenyl)-ethylenediimine  
(460 mg, 1.29 mmol, 1 eq); paraformaldehyde (48 mg,  
1.61 mmol, 1.25 eq); HCl in dioxane (4 M, 0.48 mL,  
1.92 mmol, 1.5 eq). Yield: 413 mg (79 %).



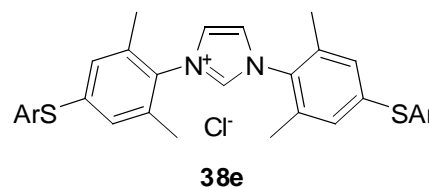
**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, [D<sub>6</sub>]-DMSO) δ [ppm] 2.15 (s, 12H, ArCH<sub>3</sub>), 2.50 (s, 6H, SCH<sub>3</sub>), 7.27 (s, 4H, arom.), 8.30 (s, 2H, NCHCHN), 9.78 (s, imidazolium H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, [D<sub>6</sub>]-DMSO) δ [ppm] 14.4, 16.9, 125.2, 126.5, 130.1, 135.1, 138.8, 141.8.



***N,N'*-bis(2,6-dimethyl-4-tolylthiophenyl)imidazolium chloride 38e**

*N,N'*-bis(2,6-dimethyl-4-tolylthiophenyl)ethylenediimine  
(1.21 g, 2.33 mmol, 1.0 eq); paraformaldehyde (87 mg,  
2.9 mmol, 1.25 eq); HCl in dioxane (4 M, 0.76 mL,  
3.0 mmol, 1.3 eq). Yield: 714 mg (55%).

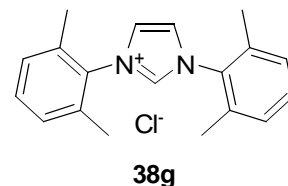


**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, [D<sub>6</sub>]-DMSO) δ [ppm] 2.14 (s, 12H, CH<sub>3</sub>), 2.34 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 7.14 (s, 4H; arom.), 7.29 (d, 4H, arom.), 7.41 (d, 4H, arom.), 8.30 (d, 2H, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.6 Hz, NCHCHN), 9.81 (t, 1H, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.6 Hz, imidazolium H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, [D<sub>6</sub>]-DMSO) δ [ppm] 17.0, 20.7, 124.7, 127.7, 128.2, 130.6, 131.4, 133.5, 135.7, 137.3, 138.7, 140.5.

***N,N'*-bis(2,6-dimethylphenyl)imidazolium chloride 38g**

*N,N'*-bis(2,6-dimethylphenyl)ethylenediimine (2.00 g, 8.54 mmol,  
1 eq); paraformaldehyde (320 mg, 10.7 mmol, 1.25 eq); HCl in  
dioxane (4 M; 3.2 mL; 12.8 mmol; 1.5 eq). Yield: 1.5 g (56 %).

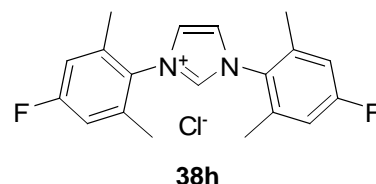


**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, [D<sub>6</sub>]-DMSO) δ 2.18 (s, 12H, CH<sub>3</sub>), 7.41 (m, 6H arom.), 8.39 (s, 2H, NCHCHN), 9.92 (s, 1H, imidazolium H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, [D<sub>6</sub>]-DMSO) δ 17.0, 124.7, 128.9, 130.8, 133.4, 134.7, 138.5.

***N,N'*-bis(2,6-dimethyl-4-fluorophenyl)imidazolium chloride 38h**

*N,N'*-bis(2,6-dimethyl-4-fluorophenyl)ethylenediimine (355 mg,  
1.18 mmol, 1eq); paraformaldehyde (44 mg, 1.48 mmol,  
1.25 eq); HCl in dioxane (4 M, 0.44 mL, 1.77 mmol, 1.5 eq).  
Yield: 350 mg (85 %).

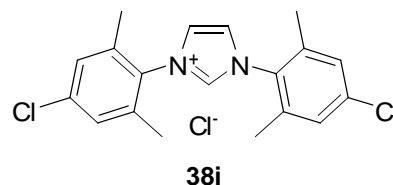


**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, [D<sub>6</sub>]-DMSO) δ 2.11 (s, 12H, CH<sub>3</sub>), 7.26 (d, 4H, <sup>3</sup>J<sub>H,F</sub> = 9.3 Hz, arom.), 8.28 (s, 2H, NCHCHN), 9.77 (s, 1H, imidazolium H).

**$^{13}\text{C}$ -NMR** (75 MHz,  $[\text{D}_6]$ -DMSO)  $\delta$  17.1, 115.4 (d,  $^2J_{\text{C,F}} = 23.4$  Hz), 124.8, 129.7, 137.5 (d,  $^3J_{\text{C,F}} = 9.8$  Hz), 139.1, 162.3 (d,  $^1J_{\text{C,F}} = 247$  Hz).

***N,N'*-bis(2,6-dimethyl-4-chlorophenyl)imidazolium chloride 38i**

*N,N'*-bis(2,6-dimethyl-4-chlorophenyl)ethylendiimine  
(680 mg, 2.04 mmol, 1 eq); paraformaldehyde (77 mg, 2.55 mmol, 1.25 eq); HCl in dioxane (4 M, 0.77 mL, 3.08 mmol, 1.5 eq). Yield: 360 mg (46 %).

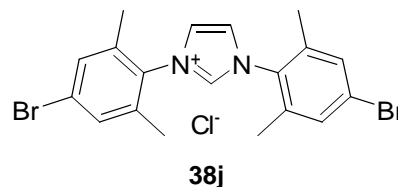


**$^1\text{H}$ -NMR** (500 MHz,  $[\text{D}_6]$ -DMSO)  $\delta$  2.18 (s, 12H,  $\text{CH}_3$ ), 7.56 (d, 4H, arom.), 8.35 (s, 2H, NCHCHN), 9.84 (s, 1H, imidazolium H).

**$^{13}\text{C}$ -NMR** (126 MHz,  $[\text{D}_6]$ -DMSO)  $\delta$  15.9, 123.8, 127.5, 131.3, 134.1, 136.3, 137.9.

***N,N'*-bis(2,6-dimethyl-4-bromophenyl)imidazolium chloride 38j**

*N,N'*-bis(2,6-dimethyl-4-bromophenyl)ethylendiimine  
(420 mg, 1.0 mmol, 1 eq); paraformaldehyde (38 mg, 1.25 mmol, 1.25 eq); HCl in dioxane (4 M, 0.38 mL, 1.5 mmol, 1.5 eq). Yield: 370 mg (79 %).

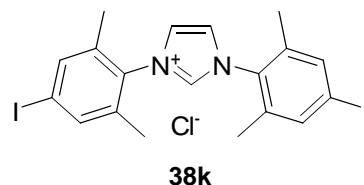


**$^1\text{H}$ -NMR** (500 MHz,  $[\text{D}_6]$ -DMSO)  $\delta$  1.97 (s, 12H,  $\text{CH}_3$ ), 7.49 (d, 4H, arom.), 8.15 (s, 2H, NCHCHN), 9.65 (s, 1H, imidazolium H).

**$^{13}\text{C}$ -NMR** (126 MHz,  $[\text{D}_6]$ -DMSO)  $\delta$  17.1, 124.2, 125.0, 131.8, 133.1, 137.8, 139.1.

***N,N'*-bis(2,6-dimethyl-4-iodophenyl)imidazolium chloride 38k**

*N,N'*-bis(2,6-dimethyl-4-iodophenyl)ethylendiimine (2.8 g, 5.42 mmol, 1 eq); paraformaldehyde (203 mg, 6.78 mmol, 1.25 eq); HCl in dioxane (4 M, 2.0 mL, 8.13 mmol, 1.5 eq). Yield 2.43 g (79 %).

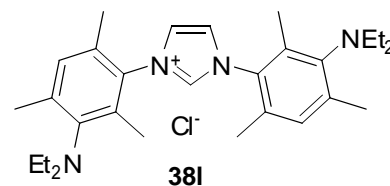


**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, [D<sub>6</sub>]-DMSO) δ 2.16 (s, 12H, CH<sub>3</sub>), 7.82 (d, 4H, arom.), 8.33 (s, 2H, NCHCHN), 9.87 (s, 1H, imidazolium H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, [D<sub>6</sub>]-DMSO) δ 16.5, 97.9, 124.6, 133.2, 137.0, 137.3, 138.5.

***N,N'*-bis(2,4,6-trimethyl-3-diethylaminophenyl)imidazolium chloride 38l**

*N,N'*-bis(2,4,6-trimethyl-3-diethylaminophenyl)ethylene-diimine (1.30 g, 3.0 mmol, 1 eq); paraformaldehyde (113 mg, 3.75 mmol, 1.25 eq); HCl in dioxane (4 M, 1.0 mL, 3.9 mmol, 1.3 eq). Yield: 985 mg (68 %).

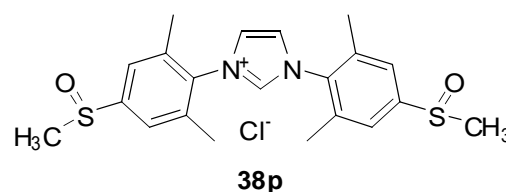


**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, [D<sub>6</sub>]-DMSO) δ [ppm] 1.05 (m, 12H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.12 (m, 12H, ArCH<sub>3</sub>), 2.38 (s, 6H, ArCH<sub>3</sub>), 3.14 (m, 8H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 7.25 (s, 2H, arom.), 8.34 (s, 2H, NCHCHN), 9.81 (d, 1H, imidazolium H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, [D<sub>6</sub>]-DMSO) δ [ppm] 14.1, 14.9, 17.1, 19.5, 47.2, 125.1, 130.9, 132.3, 135.1, 138.9, 141.1, 146.6.

***N,N'*-bis(2,6-dimethyl-4-methylsulfinylphenyl)imidazolium chloride 38p**

*N,N'*-bis(2,6-dimethyl-4-methylthiophenyl)-imidazolium chloride (62 mg, 0.153 mmol, 1eq) was dissolved in glacial acetic acid (10 mL) and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30 %, 31 μL, 0.306 mmol, 2 eq) was added. The



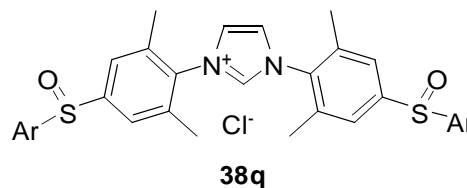
reaction mixture was stirred overnight at room temperature and the volatiles were removed *in vacuo*. Yield: 67 mg (100 %).

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, [D<sub>6</sub>]-DMSO) δ [ppm] 2.26 (s, 12H, CH<sub>3</sub>), 2.83 (s, 6H, S(O)CH<sub>3</sub>), 7.73 (s, 4H, arom.), 8.43 (d, *J* = 1.4 Hz, 2H, NCHCHN), 9.96 (s, 1H, imidazolium H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, [D<sub>6</sub>]-DMSO) δ [ppm] 17.3, 43.1, 123.8, 124.6, 134.9, 136.3, 138.8, 149.0.

***N,N'*-bis(2,6-dimethyl-4-tolylsulfinylphenyl)imidazolium chloride 38q**

*N,N'*-bis(2,6-dimethyl-4-tolylthiophenyl)imidazolium chloride (500 mg, 0.894 mmol, 1.0 eq) was dissolved in glacial acetic acid (8 mL). H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%, 157 mL, 1.788 mmol, 2.0 eq) was added and the reaction mixture was stirred overnight at room temperature. The volatiles were evaporated and the residue was dried *in vacuo*. Yield: 507 mg (96%).

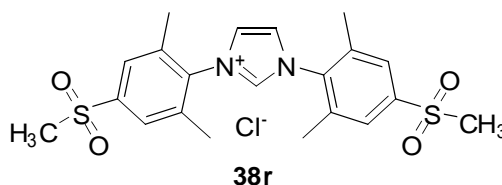


**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, [D<sub>6</sub>]-DMSO) δ [ppm] 2.18 (s, 12H, CH<sub>3</sub>), 2.33 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 7.37 (d, 4H, arom.), 7.68 (d, 4H, arom.), 7.74 (s, 4H, arom.), 8.33 (s, 2H, NCHCHN), 9.75 (s, 1H, imidazolium H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, [D<sub>6</sub>]-DMSO) δ [ppm] 17.2, 20.8, 123.7, 124.2, 124.4, 130.2, 135.0, 136.6, 138.7, 141.6, 142.2, 148.8.

***N,N'*-bis(2,6-dimethyl-4-methylsulfonylphenyl)imidazolium chloride 38r**

*N,N'*-bis(2,6-dimethyl-4-thiomethylphenyl)-imidazolium chloride (282 mg, 0.70 mmol, 1 eq) was dissolved in AcOH (10 mL) and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30 %, 0.56 mL, 5.57 mmol, 8 eq) was added. The reaction mixture was stirred overnight. The volatiles were removed and the residue dried *in vacuo*. Yield: 328 mg (100 %).

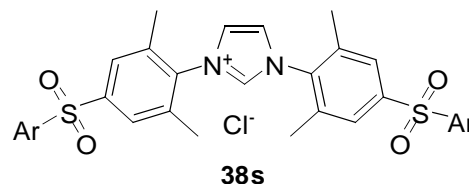


**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, [D<sub>6</sub>]-DMSO) δ [ppm] 2.29 (s, 12H, ArCH<sub>3</sub>), 3.27 (s, 6H, S(O)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 8.01 (s, 4H, arom.), 8.43 (s, 2H, NCHCHN), 9.90 (s, 1H, imidazolium H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, [D<sub>6</sub>]-DMSO) δ [ppm] 17.2, 43.2, 124.5, 127.1, 136.9, 137.2, 138.7, 142.7.

***N,N'*-bis(2,6-dimethyl-4-tolylsulfonylphenyl)imidazolium chloride 38s**

*N,N'*-bis(2,6-dimethyl-4-tolylthiophenyl)imidazolium chloride (1.00 mg, 1.79 mmol, 1.0 eq) was dissolved in glacial acetic acid (40 mL). H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%, 3.2 mL, 31.4 mmol, 17.6 eq) was added and the reaction mixture was stirred for 2 d at room temperature. The volatiles were evaporated and the residue dried *in vacuo*. Yield: 1.11 g (99%).

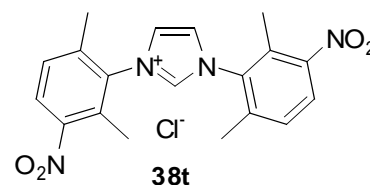


**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, [D<sub>6</sub>]-DMSO) δ [ppm] 2.22 (s, 12H, CH<sub>3</sub>), 2.38 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 7.46 (d, 4H, arom.), 7.92 (d, 4H, arom.), 8.01 (s, 4H, arom.), 8.36 (d, 2H, NCHCHN), 9.88 (t, 1H, imidazolium H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, [D<sub>6</sub>]-DMSO) δ [ppm] 17.2, 21.0, 124.3, 127.3, 127.7, 130.3, 137.1, 137.2, 137.5, 138.7, 143.4, 144.9.

***N,N'*-bis(2,6-dimethyl-3-nitrophenyl)imidazolium chloride 38t**

*N,N'*-bis(2,6-dimethylphenyl)imidazolium chloride (412 mg, 1.32 mmol) was suspended in a mixture of HNO<sub>3</sub> (65 %, 2 mL) and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (96 %, 3 mL). The reaction mixture was stirred for 15 min at room temperature, after this period of



time the solid was completely dissolved. The solution was poured into H<sub>2</sub>O (50 mL) and extracted with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2 times 50 mL). The combined organic layers are dried over MgSO<sub>4</sub> and the volatiles were evaporated. The residue was dried *in vacuo*. Yield: 385 mg (72 %).

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, [D<sub>6</sub>]-DMSO) δ [ppm] 2.31 (s, 6H, ArCH<sub>3</sub>), 2.33 (s, 6H, ArCH<sub>3</sub>), 7.77 (d, 2H, arom.), 8.26 (d, 2H, arom.), 8.51 (s, 2H, NCHCHN), 9.88 (s, 1H, imidazolium H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, [D<sub>6</sub>]-DMSO) δ [ppm] 13.9, 17.6, 124.9, 126.5, 129.6, 130.0, 134.4, 139.6, 141.1, 148.6.

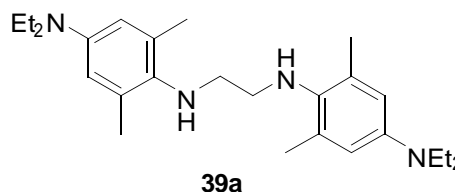
### 5.2.4 Synthesis of symmetrical Diamines

#### General procedure for the synthesis of symmetrical diamines 39a-l

The corresponding ethylenediimine (1 eq) was placed in a *Schlenk* flask and dissolved in anhydrous thf (10 mL/mmol) under an atmosphere of Ar. The solution was cooled to 0 °C and LiAlH<sub>4</sub> pellets (2 eq) were added. The reaction mixture was stirred over night at room temperature and poured carefully into an excess of an ice/conc. HCl mixture. *work up A*: The white precipitate was collected by filtration, washed with cold water and dried *in vacuo*. *work up B*: The reaction mixture was basified using NaOH and extracted with diethylether (3 x 250 mL). The combined organic layers were dried over MgSO<sub>4</sub> and the solvent was evaporated *in vacuo*.

#### *N,N'*-bis(2,6-dimethyl-4-diethylaminophenyl)ethylenediamine 39a

*N,N'*-bis(2,6-dimethyl-4-diethylaminophenyl)ethylenediimine (10.82 g, 26.6 mmol, 1 eq); LiAlH<sub>4</sub> (2.0 g, 53.2 mmol, 2 eq). *work up B*. Yield: 10.9 g (99 %).

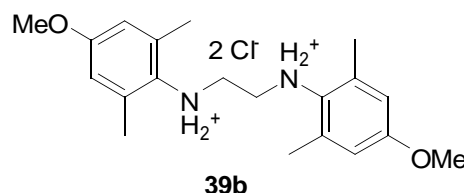


**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 1.00 (t, 12H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.21 (s, 12 H, ArCH<sub>3</sub>), 2.98 (s, 2H, NH<sub>2</sub>), 3.17 (q, 8H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). 6.32 (s, 4H, arom).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 12.8, 19.2, 44.7, 50.0, 113.5, 132.0, 135.9, 143.9.

#### *N,N'*-bis(2,6-dimethyl-4-methoxyphenyl)ethylenediamine dihydrochloride 39b

*N,N'*-bis(2,6-dimethyl-4-methoxyphenyl)ethylene-diimine (415 mg, 1.28 mmol, 1 eq); LiAlH<sub>4</sub> (97 mg, 2.56 mmol, 2 eq). *work up A*. Yield: 310 mg (60 %).

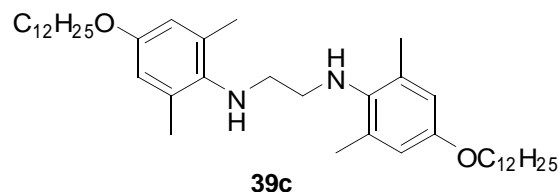


**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, [D<sub>6</sub>]-DMSO) δ [ppm] 2.43 (s, 12H, ArCH<sub>3</sub>), 3.54 (s, 4H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N), 3.72 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>), 3.0-4.2 (bs, 4H, NH<sub>2</sub>), 6.72 (s, 4H, arom.).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (75 MHz,  $[\text{D}_6]\text{-DMSO}$ )  $\delta$  [ppm] 18.3, 46.6, 55.2, 114.6, 133.3.

**$N,N'$ -bis(2,6-dimethyl-4-dodecyloxyphenyl)ethylenediamine 39c**

$N,N'$ -bis(2,6-dimethyl-4-dodecyloxyphenyl)-ethylenediimin (1.18 g, 1.9 mmol, 1 eq);  $\text{LiAlH}_4$  (141 mg, 3.7 mmol, 2 eq). *work up B*. Yield: 0.74 g (61 %).

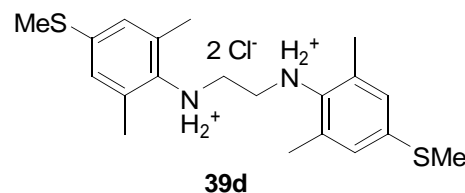


**$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  0.88 (t, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.2-1.5 (m, 36H,  $\text{CH}_2$ ), 1.6-1.7 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 2.29 (s, 12H,  $\text{CH}_3$ ), ca. 2.7-3.3 (bs, 2H, NH), 3.08 (s, 4H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ), 3.88 (t, 4H,  $\text{OCH}_2$ ), 6.58 (s, 4H, arom.).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  14.1, 18.6, 22.7, 26.1, 29.4, 29.4, 29.6, 29.6, 29.7, 31.9, 49.6, 68.1, 114.7, 131.8, 139.0, 154.5.

**$N,N'$ -bis(2,6-dimethyl-4-thiomethylphenyl)ethylenediamine dihydrochloride 39d**

$N,N'$ -bis(2,6-dimethyl-4-thiomethylphenyl)ethylene-diimine (920 mg, 2.58 mmol, 1 eq);  $\text{LiAlH}_4$  (196 mg, 5.16 mmol, 2 eq). *work up A*. Yield: 944 mg (84 %).

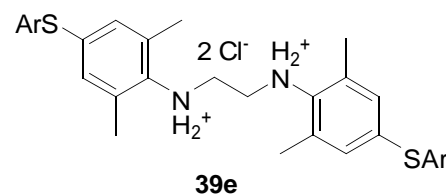


**$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz,  $[\text{D}_6]\text{-DMSO}$ )  $\delta$  [ppm] 2.44 (s, 6H,  $\text{SCH}_3$ ), 2.45 (s, 12H,  $\text{ArCH}_3$ ), 3.63 (s, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 7.03 (s, 4H, arom.), ca. 6.0-8.5 (bs, 4H,  $\text{NH}_2$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (75 MHz,  $[\text{D}_6]\text{-DMSO}$ )  $\delta$  [ppm] 14.7, 18.2, 46.2, 126.7, 132.4, 133.3, 137.0.

**$N,N'$ -bis(2,6-dimethyl-4-tolylthiophenyl)ethylenediamine dihydrochloride 39e**

$N,N'$ -bis(2,6-dimethyl-4-tolylthiophenyl)-ethylenediimine (15.0 g, 29.5 mmol, 1 eq);  $\text{LiAlH}_4$  (2.24 g, 59.0 mmol, 2 eq). *work up A*. Yield: 13.3 g (76 %).

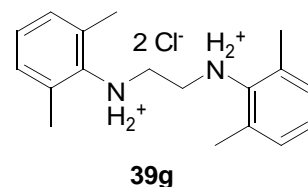


**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, [D<sub>6</sub>]-DMSO)  $\delta$  2.29 (s, 12H, CH<sub>3</sub>), 2.34 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 3.51 (s, 4H, CH<sub>2</sub>), 5.92 (bs, 4H, NH<sub>2</sub>), 7.00 (s, 4H, arom.), 7.18-7.23 (m, 8H, arom.).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, [D<sub>6</sub>]-DMSO)  $\delta$  23.5, 25.9, 51.7, 135.5, 136.0, 136.5, 137.5, 142.5.

***N,N'*-bis(2,6-dimethylphenyl)ethylenediamine dihydrochloride 39g**

*N,N'*-bis(2,6-dimethylphenyl)ethylenediamine (12.2 g, 52.1 mmol, 1 eq); LiAlH<sub>4</sub> (3.95 g, 104 mmol, 2 eq). *work up A*. Yield: 13.4 g (85 %).

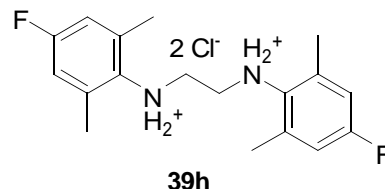


**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, [D<sub>6</sub>]-DMSO)  $\delta$  2.48 (s, 12H, CH<sub>3</sub>), 3.76 (s, 4H, CH<sub>2</sub>), ca. 4.8-5.8 (bs, 4H, NH<sub>2</sub>), 7.13-7.19 (m, 6H, arom.).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, [D<sub>6</sub>]-DMSO)  $\delta$  18.2, 54.8, 128.1, 129.8, 131.8, 135.0.

***N,N'*-bis(2,6-dimethyl-4-fluorophenyl)ethylenediamine dihydrochloride 39h**

*N,N'*-bis(2,6-dimethyl-4-fluorophenyl)ethylenediamine (690 mg, 2.3 mmol, 1 eq); LiAlH<sub>4</sub> (175 mg, 4.6 mmol, 2 eq). *work up A*. Yield: 690 mg (80 %).

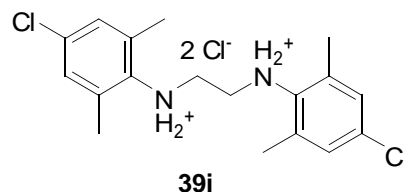


**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, [D<sub>6</sub>]-DMSO)  $\delta$  2.45 (s, 12 H, CH<sub>3</sub>), 3.53 (s, 4H, CH<sub>2</sub>), ca. 5.5-6.0 (bs, 4H, NH<sub>2</sub>), 7.14 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,F</sub> = 20 Hz, 4H, arom.).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, [D<sub>6</sub>]-DMSO)  $\delta$  18.3, 46.6, 115.7 (d, <sup>2</sup>J<sub>C,F</sub> = 23 Hz), 134.0 (d, <sup>3</sup>J<sub>C,F</sub> = 67 Hz), 159.8 (d, <sup>1</sup>J<sub>C,F</sub> = 243 Hz).

***N,N'*-bis(2,6-dimethyl-4-chlorophenyl)ethylenediamine dihydrochloride 39i**

*N,N'*-bis(2,6-dimethyl-4-chlorophenyl)ethylenediamine (4.20 g, 7.21 mmol, 1 eq); LiAlH<sub>4</sub> (550 mg, 14.4 mmol, 2 eq). *work up A*. Yield 2.26 g (77 %).



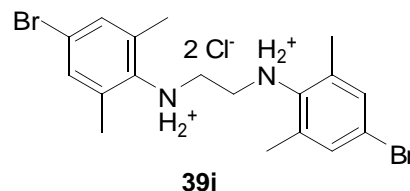


**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $[\text{D}_6]$ -DMSO)  $\delta$  2.19 (s, 12H,  $\text{CH}_3$ ), 3.26 (s, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 6.96 (s, 4H, arom.), 7.1-7.4 (bs, 4H,  $\text{NH}_2$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (126 MHz,  $[\text{D}_6]$ -DMSO)  $\delta$  18.5, 47.0, 129.1, 130.2, 134.0 137.6.

***N,N'*-bis(2,6-dimethyl-4-bromophenyl)ethylenediamine dihydrochloride 39j**

*N,N'*-bis(2,6-dimethyl-4-bromophenyl)ethylenediimine  
(4.22 g, 10 mmol, 1 eq);  $\text{LiAlH}_4$  (760 mg, 20 mmol, 2 eq).  
*work up A*. Yield: 2.84 g (57 %).

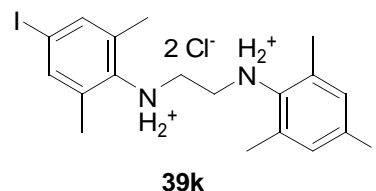


**$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz,  $[\text{D}_6]$ -DMSO)  $\delta$  2.37 (s, 12H,  $\text{CH}_3$ ), 3.52 (s, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 7.23 (s, 4H, arom.),  $\text{NH}_2$  not observed.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (75 MHz,  $[\text{D}_6]$ -DMSO)  $\delta$  18.1, 46.3, 118.6, 129.9, 132.1 137.1.

***N,N'*-bis(2,6-dimethyl-4-iodophenyl)ethylenediamine dihydrochloride 39k**

*N,N'*-bis(2,6-dimethyl-4-iodophenyl)ethylenediimine (6.3 g,  
12.2 mmol, 1 eq);  $\text{LiAlH}_4$  (927 mg, 24.4 mmol, 2 eq). *work up*  
*A*. Yield: 5.6 g (77 %).

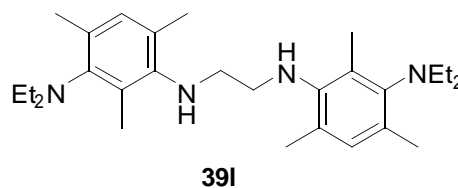


**$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz,  $[\text{D}_6]$ -DMSO)  $\delta$  2.31 (s, 12H,  $\text{CH}_3$ ), 3.41 (s, 4H,  $\text{CH}_2$ ), ca. 6.0-7.5 (bs, 4H,  $\text{NH}_2$ ), 7.43 (s, 4H, arom.).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (75 MHz,  $[\text{D}_6]$ -DMSO)  $\delta$  17.8, 46.4, 129.8, 133.7, 137.5, 138.3.

***N,N'*-bis(2,4,6-trimethyl-3-diethylaminophenyl)ethylenediamine 39l**

*N,N'*-bis(2,4,6-trimethyl-3-diethylaminophenyl)-  
ethylenediimine (1.19 g, 2.74 mmol, 1 eq);  $\text{LiAlH}_4$   
(208 mg, 5.48 mmol, 2 eq). *work up B*. Yield: 1.03 g  
(86 %).



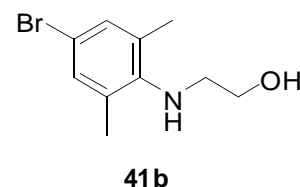
**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, [D<sub>6</sub>]-DMSO)  $\delta$  [ppm] 1.00 (t, 12H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.20 (s, 3H, ArCH<sub>3</sub>), 2.24 (s, 3H, ArCH<sub>3</sub>), 2.26 (s, 3H, ArCH<sub>3</sub>), 3.0 (bs, 2H, NH<sub>2</sub>), 3.07 (q, 8H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.12 (s, 4H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N), 6.80 (s, 2H, arom.).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, [D<sub>6</sub>]-DMSO)  $\delta$  [ppm] 14.4, 14.9, 18.2, 19.1, 47.5, 49.2, 126.3, 130.4, 130.6, 131.6, 144.4, 146.7.

### 5.2.5 Synthesis of unsymmetrical Diamines

#### *N*-(2-hydroxyethyl)-2,6-dimethyl-4-bromoaniline **41b**

2,6-dimethyl-4-bromoaniline (103 g, 515 mmol, 3 eq) and 2-chloroethanol (11.5 mL, 172 mmol, 1 eq) are heated to 100 °C for 48 h. The reaction mixture was poured into 300 mL H<sub>2</sub>O, basified with solid KOH and extracted with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (300 mL). The organic layer was dried over MgSO<sub>4</sub>, the solvent was evaporated *in vacuo* and the residue distilled under reduced pressure (127 °C, 0.2 mbar). Yield: 19.7 g (69 %), viscous, yellow oil.

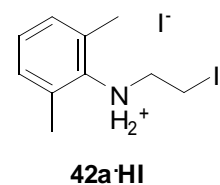


**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  [ppm] ca. 2.0-3.0 (bs, 2H, NH + OH), 2.27 (s, 6H, ArCH<sub>3</sub>), 3.10 (t, 2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH), 3.75 (t, 2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>I), 7.12 (s, 2H, arom.).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  [ppm] 18.3, 50.1, 62.1, 114.5, 131.3, 132.0, 144.7.

#### *N*-(2-iodoethyl)-2,6-dimethylaniline hydroiodide **42a·HI**

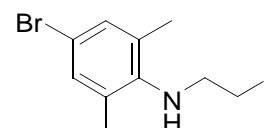
*N*-(2-hydroxyethyl)-2,6-dimethylaniline hydroiodide (45.1 g, 273 mmol, 1 eq) was placed in a round bottom flask and cooled to 0 °C. Aqueous HI (57 %, 108 mL, 819 mmol, 3 eq) was added drop wise with vigorous stirring. After the addition was completed the reaction mixture was heated to reflux for 24 h. After cooling to room temperature the product was filtered off and washed with diethyl ether until the filtrate remained colourless. *N*-(2-iodoethyl)-2,6-dimethylaniline hydroiodide was obtained as a yellow solid. Yield: 90 g (82 %).



- <sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, [D<sub>6</sub>]-DMSO) δ [ppm] 2.41 (s, 6H, ArCH<sub>3</sub>), 3.44 (t, 2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>I), 3.44 (t, 2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>I), 7.21 (s, 3H, arom.), 8.4 (bs, 2H, NH<sub>2</sub>).
- <sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, [D<sub>6</sub>]-DMSO) δ [ppm] -0.3, 18.7, 52.5, 128.5, 130.6, 132.3, 135.9.

### ***N*-(2-iodoethyl)-2,6-dimethyl-4-bromoaniline 42b**

Triphenylphosphine (32.7 g, 125 mmol, 2 eq) was dissolved in CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> (400 mL). Imidazol (8.48 mg, 125 mmol, 2 eq) and iodine (31.6 g, 125 mmol, 2 eq) were added and the mixture was stirred for 30 min at room temperature. *N*-(2-hydroxyethyl)-2,6-dimethyl-4-bromoaniline (15.2 g, 62.3 mmol, 1 eq) dissolved in 100 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> was added, the reaction mixture was stirred for another 30 min and poured into H<sub>2</sub>O (500 mL). The mixture was basified with solid NaHCO<sub>3</sub> and the organic layer was separated and dried over MgSO<sub>4</sub>. The solvent was evaporated *in vacuo* and the residue was purified by column chromatography (silica, cyclohexane/ethylacetate 10:1, R<sub>F</sub> = 0.36). Yield: 17.5 g (80 %), brown oil.



**42b**

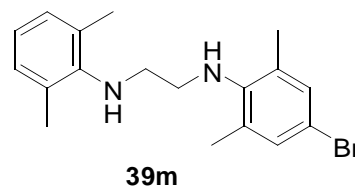
- <sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ [ppm] 2.27 (s, 6H, ArCH<sub>3</sub>), 3.25-3.30 (m, 4H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>I), 3.35 (bs, 1H, NH), 7.12 (s, 2H, arom.).
- <sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ [ppm] 6.9, 18.6, 50.0, 114.8, 131.4, 131.8, 143.5.

### **General procedure for the synthesis of unsymmetrical diamines 39m-o**

*N*-(2-iodoethyl)-2,6-dimethylaniline hydroiodide or *N*-(2-iodoethyl)-2,6-dimethyl-4-bromoaniline (1 eq), the corresponding aniline (1 eq) and NaHCO<sub>3</sub> (2-3 eq) were dissolved in dmf (150 mL). The reaction mixture was stirred for 48 h at 50 °C, poured into an excess of water and extracted with diethyl ether (3 times 200 mL). The combined organic layers were dried over MgSO<sub>4</sub> and the solvent was evaporated. The crude product was purified by column chromatography (silica gel, cyclohexane/ethyl acetate).

***N*-(2,6-dimethylphenyl)-*N'*-(2,6-dimethyl-4-bromophenyl)ethylenediamine 39m**

*N*-(2-iodoethyl)-2,6-dimethylaniline hydroiodide (4.00 g, 10 mmol, 1 eq); 2,6-dimethyl-4-bromoaniline (2.00 g, 10 mmol, 1 eq); NaHCO<sub>3</sub> (2.52 g, 30 mmol, 3 eq).  $R_F = 0.50$  (cyclohexane/ethyl acetate 4:1). Yield: 1.40 g (68 %).

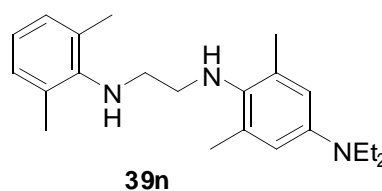


**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  [ppm] 2.30 (s, 6H, ArCH<sub>3</sub>), 2.34 (s, 6H, ArCH<sub>3</sub>), 3.23 (m, 4H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N), 3.38 (s, 2H, NH), 6.88 (t,  $^3J_{H,H} = 7.5$  Hz, 1H, para H), 7.04 (d,  $^3J_{H,H} = 7.5$  Hz, 2H, meta H), 7.16 (s, 2H, arom.).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  [ppm] 18.6, 18.7, 48.8, 49.0, 114.4, 122.2, 122.4, 129.0, 129.6, 131.5, 145.3, 145.9.

***N*-(2,6-dimethylphenyl)-*N'*-(2,6-dimethyl-4-diethylaminophenyl)ethylenediamine 39n**

*N*-(2-iodoethyl)-2,6-dimethylaniline hydroiodide (12.09 g, 30 mmol, 1 eq); 2,6-dimethyl-4-diethylaminoaniline (5.77 g, 30 mmol, 1 eq); NaHCO<sub>3</sub> (7.56 g, 90 mmol, 3 eq).  $R_F = 0.32$  (cyclohexane/ethyl acetate 4:1). Yield: 5.29 g (52 %).

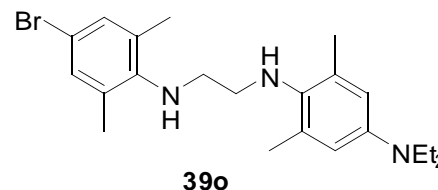


**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  [ppm] 1.13 (t, 6H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.29 (s, 6H, ArCH<sub>3</sub>), 2.32 (s, 6H, ArCH<sub>3</sub>), 3.08 (t, 2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N), 3.21 (t, 2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N), 3.28 (q, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 6.42 (s, 2H, arom.), 6.81 (t,  $^3J_{H,H} = 7.5$  Hz, 1H, para H), 6.99 (d,  $^3J_{H,H} = 7.5$  Hz, 2H, meta H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  [ppm] 12.7, 18.8, 49.0, 49.7, 113.3, 121.6, 128.9, 129.1, 132.2, 146.3.

***N*-(2,6-dimethyl-4-bromophenyl)-*N'*-(2,6-dimethyl-4-diethylaminophenyl)-ethylenediamine 39o**

*N*-(2-iodoethyl)-2,6-dimethyl-4-bromoaniline (6.00 g, 17.0 mmol, 1 eq); 2,6-dimethyl-4-diethylaminoaniline (3.26 g, 17.0 mmol, 1 eq); NaHCO<sub>3</sub> (2.85 g, 33.9 mmol, 2 eq). *R*<sub>F</sub> = 0.23 (cyclohexane/ethyl acetate 4:1). Yield: 4.27 g (60 %), brown oil.



**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ [ppm] 1.26 (t, 6H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.40 (s, 6H, ArCH<sub>3</sub>), 2.43 (s, 6H, ArCH<sub>3</sub>), 3.17-3.20 (m, 2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N), 3.27-3.31 (m, 2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N), ca. 3.4 (s, 2H, NH), 3.41 (q, 6H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 6.55 (s, 2H, arom.), 7.23 (s, 2H, arom.).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ [ppm] 11.7, 17.5, 17.8, 43.5, 47.9, 48.5, 112.2, 112.7, 130.1, 130.2, 131.2, 134.0 143.1, 144.4.

---

### 5.2.6 Synthesis of Imidazolinium Chlorides

---

**General procedure for the synthesis of imidazolinium chlorides 43a-o**

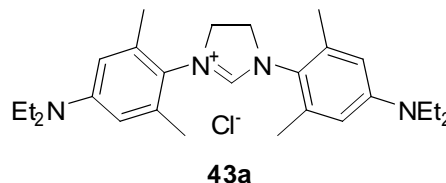
*Procedure A*) The corresponding diamine dihydrochloride was suspended in HC(OEt)<sub>3</sub> (5 mL/mmol), 3 drops of formic acid were added and the reaction mixture stirred at 120 °C over night. The white precipitate was filtered off, washed several times with diethyl ether and dried *in vacuo*.

*Procedure B*) The corresponding diamine (1 eq) and NH<sub>4</sub>Cl (1 eq) were suspended in HC(OEt)<sub>3</sub> and 3 drops of formic acid were added. The reaction mixture was stirred at 120 °C for 4 h and poured into an excess of water. The aqueous phase was washed with diethyl ether (2 times 100 mL) and extracted with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3 times 100 mL). The combined organic layers were dried over MgSO<sub>4</sub> and the solvent was evaporated *in vacuo*.

---

***N,N'*-bis(2,6-dimethyl-4-diethylaminophenyl)imidazolinium chloride 43a**

*Procedure B*) *N,N'*-bis(2,6-dimethyl-4-diethylamino-phenyl)ethylenediamine (10.8 g, 26.3 mmol, 1 eq); NH<sub>4</sub>Cl (1.40 g, 26.3 mmol, 1 eq); HC(OEt)<sub>3</sub> (13.1 mL; 78.8 mmol; 3 eq). Yield: 11.2 g (93 %).

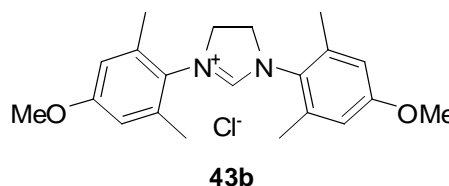


**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, [D<sub>6</sub>]-DMSO) δ [ppm] 1.05 (t, 6H, CH<sub>3</sub>), 2.29 (s, 12H, CH<sub>3</sub>), 3.33 (q, 8H, CH<sub>2</sub>), 4.33 (s, 4H, CH<sub>2</sub>), 6.46 (s, 4H, arom. H), 8.87 (s, 1H, CH).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, [D<sub>6</sub>]-DMSO) δ [ppm] 12.4, 17.8, 43.6, 51.2, 110.7, 121.1, 136.0, 147.7, 160.8.

***N,N'*-bis(2,6-dimethyl-4-methoxyphenyl)imidazolinium chloride 43b**

*Procedure A*) *N,N'*-bis(2,6-dimethyl-4-methoxyphenyl)-ethylenediamine dihydrochloride (310 mg, 0.77 mmol). Yield: 228 mg (79 %).

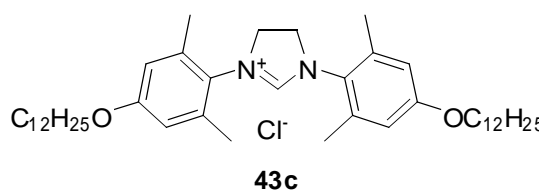


**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, [D<sub>6</sub>]-DMSO) δ [ppm] 2.35 (s, 12H, ArCH<sub>3</sub>), 3.74 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>), 4.41 (s, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N), 6.84 (s, 4H, arom.), 9.01 (s, 1H, imidazolinium H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, [D<sub>6</sub>]-DMSO) δ [ppm] 17.5, 51.0, 55.4, 113.9, 126.2, 137.2, 159.6, 160.7.

***N,N'*-bis(2,6-dimethyl-4-dodecyloxyphenyl)imidazolinium chloride 43c**

*Procedure B*) *N,N'*-bis(2,6-dimethyl-4-dodecyloxyphenyl)ethylenediamine (864 mg, 1.36 mmol, 1 eq); NH<sub>4</sub>Cl (73 mg, 1.36 mmol, 1 eq); HC(OEt)<sub>3</sub> (0.677 mL, 4.07 mmol, 3 eq). Yield: 500 mg (54 %).

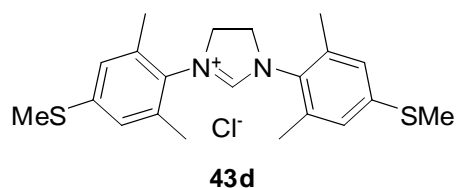


**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, [D<sub>6</sub>]-DMSO) δ [ppm] 0.84 (t, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.10-1.50 (m, 36H, CH<sub>2</sub>), 1.60-1.81 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 2.34 (s, 12H, CH<sub>3</sub>), 3.96 (t, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.41 (s, 4H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N), 6.81 (s, 4H, arom.), 9.02 (s, 1H, imidazolinium H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, [D<sub>6</sub>]-DMSO) δ [ppm] 13.9, 17.5, 22.1, 25.4, 28.5, 28.7, 29.0, 31.3, 51.1, 67.7, 114.4, 126.1, 137.1, 159.1, 160.7.

### ***N,N'*-bis(2,6-dimethyl-4-thiomethylphenyl)imidazolinium chloride 43d**

*Procedure A*) *N,N'*-bis(2,6-dimethyl-4-thiomethylphenyl)ethylenediamine dihydrochloride (944 mg, 2.18 mmol). Yield: 607 mg (69 %).

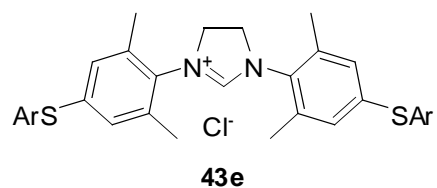


**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, [D<sub>6</sub>]-DMSO) δ [ppm] 2.41 (s, 12H, ArCH<sub>3</sub>), 2.50 (s, 6H, SMe), 4.45 (s, 4H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N), 7.15 (s, 4H, arom.), 9.12 (s, 1H, imidazolinium H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, [D<sub>6</sub>]-DMSO) δ [ppm] 14.4, 17.3, 50.9, 125.4, 130.1, 136.3, 140.6, 160.4.

### ***N,N'*-bis(2,6-dimethyl-4-tolylthiophenyl)imidazolinium chloride 43e**

*Procedure A*): *N,N'*-bis(2,6-dimethyl-4-tolylthiophenyl)ethylenediamine dihydrochloride (9.20 g, 15.8 mmol). Yield: 1.6 g (19 %).

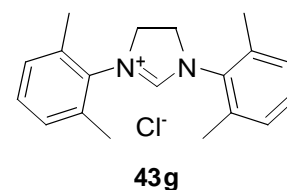


**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, [D<sub>6</sub>]-DMSO) δ [ppm] 2.30 (s, 12H, CH<sub>3</sub>), 2.37 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 4.45 (s, 4H, CH<sub>2</sub>), 7.02 (s, 4H, arom. CH), 7.26 (d, 4H, arom. CH), 7.36 (d, 4H, arom. CH), 9.13 (s, 1H, imidazolinium H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, [D<sub>6</sub>]-DMSO) δ [ppm] 17.3, 20.7, 50.8, 128.1, 128.6, 130.5, 131.6, 133.2, 136.9, 138.6, 139.2, 160.4.

***N,N'*-bis(2,6-dimethylphenyl)imidazolinium chloride 43g**

*Procedure A*) *N,N'*-bis(2,6-dimethylphenyl)ethylenediamine dihydrochloride (2.00 g, 5.87 mmol). Yield: 1.50 g (81 %).

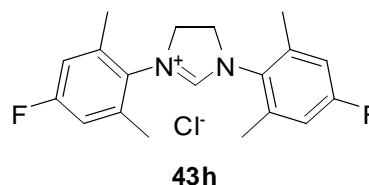


**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, [D<sub>6</sub>]-DMSO) δ [ppm] 2.41 (s, 12 H, CH<sub>3</sub>), 4.50 (s, 4H, CH<sub>2</sub>), 7.20 (m, 6H, arom.), 9.16 (s, 1H, imidazolinium H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, [D<sub>6</sub>]-DMSO) δ [ppm] 17.3, 50.9, 128.9, 130.0, 133.4, 135.8, 160.1.

***N,N'*-bis(2,6-dimethyl-4-fluorophenyl)imidazolinium chloride 43h**

*Procedure A*) *N,N'*-bis(2,6-dimethyl-4-fluorophenyl)ethylenediamine dihydrochloride (1.13 g, 2.99 mmol, 1 eq). Yield: 880 mg (84 %).

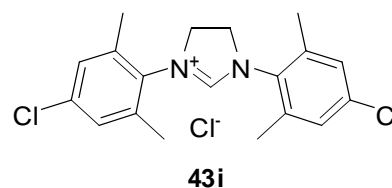


**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, [D<sub>6</sub>]-DMSO) δ [ppm] 2.30 (s, 12H, ArCH<sub>3</sub>), 4.40 (s, 4H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N), 7.10 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,F</sub> = 9 Hz), 9.02 (s, 1H, imidazolinium H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, [D<sub>6</sub>]-DMSO) δ [ppm] 17.8, 51.3, 115.8 (d, <sup>2</sup>J<sub>C,F</sub> = 22 Hz), 130.1 (d, <sup>4</sup>J<sub>C,F</sub> = 2 Hz), 139.3 (<sup>3</sup>J<sub>C,F</sub> = 11 Hz), 161.2, 162.2 (d, <sup>1</sup>J<sub>C,F</sub> = 247 Hz).

***N,N'*-bis(2,6-dimethyl-4-chlorophenyl)imidazolinium chloride 43i**

*Procedure A*) *N,N'*-bis(2,6-dimethyl-4-chlorophenyl)ethylenediamine dihydrochloride (2.26 g, 5.51 mmol). Yield: 1.51 g (71 %).



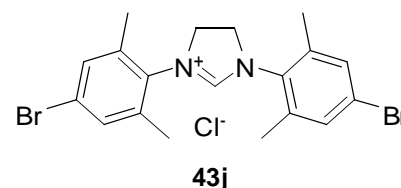
**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, [D<sub>6</sub>]-DMSO) δ [ppm] 2.28 (s, 12H, CH<sub>3</sub>), 4.37 (s, 4H, CH<sub>2</sub>), 7.29 (s, 4H, arom.), 9.08 (s, 1H, imidazolinium H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, [D<sub>6</sub>]-DMSO) δ [ppm] 17.6, 51.2, 128.7, 132.7, 134.5, 138.6, 160.9.



***N,N'*-bis(2,6-dimethyl-4-bromophenyl)imidazolinium chloride 43j**

*Procedure* A) *N,N'*-bis(2,6-dimethyl-4-bromophenyl)-ethylenediamine dihydrochloride (2.50 g, 5.0 mmol). Yield: 1.75 g (74 %).

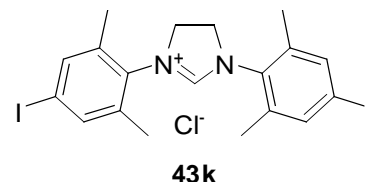


**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, [D<sub>6</sub>]-DMSO) δ [ppm] 2.34 (s, 12H, CH<sub>3</sub>), 4.48 (s, 4H, CH<sub>2</sub>), 7.54 (s, 4H, arom.), 9.11 (s, 1H, imidazolinium H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, [D<sub>6</sub>]-DMSO) δ [ppm] 17.0, 50.8, 122.9, 131.4, 132.7, 138.5, 160.4.

***N,N'*-bis(2,6-dimethyl-4-iodophenyl)imidazolinium chloride 43k**

*Procedure* A) *N,N'*-bis(2,6-dimethyl-4-iodophenyl)ethylenediamine dihydrochloride (1.30 g, 2.19 mmol, 1 eq). Yield: 944 mg (76 %).

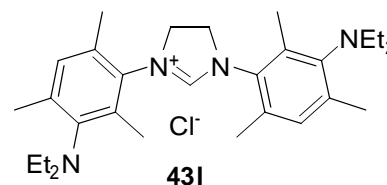


**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, [D<sub>6</sub>]-DMSO) δ [ppm] 2.34 (s, 12H, ArCH<sub>3</sub>), 4.45 (s, 4H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N), 7.69 (s, 4H, arom.), 9.08 (s, 1H, imidazolinium H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, [D<sub>6</sub>]-DMSO) δ [ppm] 16.8, 50.7, 96.9, 133.3, 137.3, 138.3, 160.2.

***N,N'*-bis(2,4,6-trimethyl-3-diethylaminophenyl)imidazolinium chloride 43l**

*Procedure* B) *N,N'*-bis(2,4,6-trimethyl-3-diethylaminophenyl)ethylenediamine (1.0 g, 2.28 mmol, 1 eq); NH<sub>4</sub>Cl (122 mg, 2.28 mmol, 1 eq); HC(OEt)<sub>3</sub> (0.76 mL, 4.56 mmol, 2 eq). Yield: 590 mg (53 %).

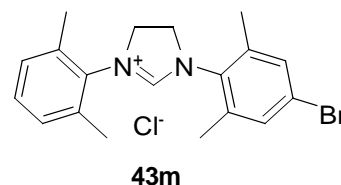


**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, [D<sub>6</sub>]-DMSO) δ [ppm] 0.95 (q, 12H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.25 (s, 6H, ArCH<sub>3</sub>), 2.29 (s, 12H, ArCH<sub>3</sub>), 3.05 (m, 8H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 4.44 (s, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N), 7.07 (s, 2H, arom.), 9.05 (d, 1H, imidazolinium H).

**$^{13}\text{C}$ -NMR** (75 MHz,  $[\text{D}_6]$ -DMSO)  $\delta$  [ppm] 13.8, 14.6, 17.0, 19.0, 46.8, 50.8, 130.6, 131.6, 131.8, 135.7, 139.8, 146.2, 160.2.

***N*-(2,6-dimethylphenyl)-*N'*-(2,6-dimethyl-4-bromophenyl)imidazolinium chloride 43m**

*Procedure B*) *N*-(2,6-dimethylphenyl)-*N'*-(2,6-dimethyl-4-bromophenyl)ethylenediamine (2.26 g, 6.50 mmol, 1 eq);  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (348 mg, 6.50 mmol, 1 eq);  $\text{HC}(\text{OEt})_3$  (10.8 mL, 65 mmol, 10 eq). Yield: 2.00 g (79 %).

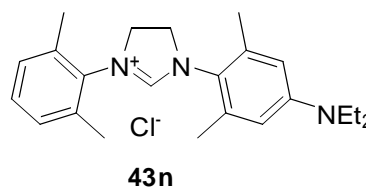


**$^1\text{H}$ -NMR** (300 MHz,  $[\text{D}_6]$ -DMSO)  $\delta$  [ppm] 2.42 (s, 12H,  $\text{ArCH}_3$ ), 4.51 (s, 4H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ), 7.25-7.40 (m, 3H, arom.), 7.56 (s, 2H, arom.), 9.18 (s, 1H, imidazolinium H).

**$^{13}\text{C}$ -NMR** (75 MHz,  $[\text{D}_6]$ -DMSO)  $\delta$  [ppm] 17.1, 17.3, 50.7, 50.9, 122.8, 128.9, 130.0, 131.4, 132.8, 133.3, 135.7, 138.6, 160.1.

***N*-(2,6-dimethylphenyl)-*N'*-(2,6-dimethyl-4-diethylaminophenyl)imidazolinium chloride 43n**

*Procedure B*) *N*-(2,6-dimethylphenyl)-*N'*-(2,6-dimethyl-4-diethylaminophenyl)ethylenediamine (4.35 g, 12.8 mmol, 1 eq);  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (685 mg, 12.8 mmol, 1 eq);  $\text{HC}(\text{OEt})_3$  (21.3 mL, 128 mmol, 10 eq). Yield: 3.52 g (71 %).

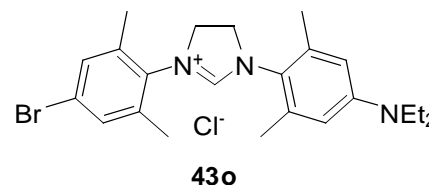


**$^1\text{H}$ -NMR** (300 MHz,  $[\text{D}_6]$ -DMSO)  $\delta$  [ppm] 1.07 (t, 6H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 2.30 (s, 6H,  $\text{ArCH}_3$ ), 2.38 (s, 6H,  $\text{ArCH}_3$ ), 3.34 (q, 4H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 4.43 (m, 4H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ), 6.47 (s, 2H, arom.), 7.26 (m, 2H, meta H), 7.35 (m, 1H, para H), 9.02 (s, 1H, imidazolinium H).

**$^{13}\text{C}$ -NMR** (75 MHz,  $[\text{D}_6]$ -DMSO)  $\delta$  [ppm] 12.4, 17.3, 17.8, 43.6, 50.7, 51.4, 110.7, 121.0, 128.9, 129.9, 133.5, 135.8, 136.0, 147.8, 160.4.

***N*-(2,6-dimethyl-4-diethylaminophenyl)-*N'*-(2,6-dimethyl-4-bromophenyl)-imidazolinium chloride 43o**

*Procedure B*) *N*-(2,6-dimethyl-4-bromophenyl)-*N'*-(2,6-dimethyl-4-diethylaminophenyl)-ethylenediamine (4.29 g, 10.3 mmol, 1 eq); NH<sub>4</sub>Cl (548 mg, 10.3 mmol, 1 eq); HC(OEt)<sub>3</sub> (17.1 mL, 103 mmol, 10 eq). Yield: 1.21 g (25 %).

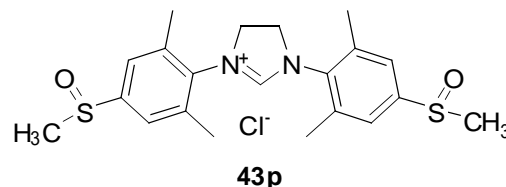


**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, [D<sub>6</sub>]-DMSO) δ [ppm] 1.07 (t, 6H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.29 (s, 6H, ArCH<sub>3</sub>), 2.38 (s, 6H, ArCH<sub>3</sub>), 3.34 (q, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 4.41 (m, 4H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N), 6.46 (s, 2H, arom.), 7.53 (s, 2H, arom.), 9.02 (s, 1H, imidazolinium H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, [D<sub>6</sub>]-DMSO) δ [ppm] 12.4, 17.1, 17.8, 43.6, 50.6, 51.5, 110.7, 120.9, 122.7, 131.4, 133.0, 136.0, 138.6, 147.9, 160.5.

***N,N'*-bis(2,6-dimethyl-4-methylsulfinylphenyl)imidazolinium chloride 43p**

*N,N'*-bis(2,6-dimethyl-4-thiomethylphenyl)-imidazolinium chloride (407 mg, 1 mmol, 1 eq) was suspended in H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (5 mL) in stirred overnight at room temperature. The volatiles were evaporated and the residue dried *in vacuo*. Yield: 439 mg (100 %).

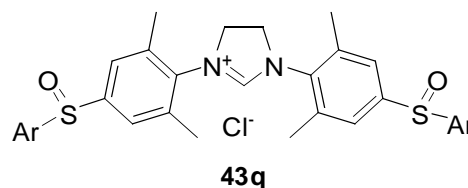


**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, [D<sub>6</sub>]-DMSO) δ [ppm] 2.49 (s, 12H, ArCH<sub>3</sub>), 2.78 (s, 6H, S(O)CH<sub>3</sub>), 4.55 (s, 4H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N), 7.61 (s, 4H, arom.), 9.20 (s, 1H, imidazolinium H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, [D<sub>6</sub>]-DMSO) δ [ppm] 17.6, 43.0, 50.8, 123.8, 135.1, 137.4, 148.0, 160.4.

***N,N'*-bis(2,6-dimethyl-4-tolylsulfinylphenyl)imidazolinium chloride 43q**

*N,N'*-bis(2,6-dimethyl-4-tolylthiophenyl)-imidazolinium chloride (293 mg, 0.524 mmol, 1.0 eq) was dissolved in glacial acetic acid (10 mL). H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%, 110 mL, 1.074 mmol, 2.0 eq) was added and the reaction mixture was stirred overnight at room temperature. The volatiles were evaporated and the residue dried *in vacuo*. Yield: 312 mg (99%).

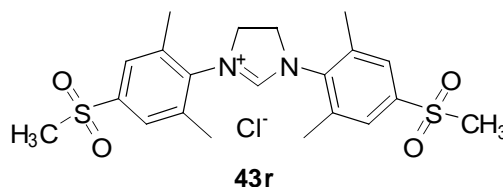


**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, [D<sub>6</sub>]-DMSO) δ [ppm] 2.30 (s, 12H, CH<sub>3</sub>), 2.33 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 4.44 (s, 4H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N), 7.05 (s, 4H, arom.), 7.26 (d, 4H, arom.), 7.35 (d, 4H, arom.), 9.07 (s, 1H imidazolinium H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, [D<sub>6</sub>]-DMS) δ [ppm] 17.3, 20.7, 50.8, 124.2, 128.1, 128.6, 130.5, 131.6, 13.2, 136.9, 138.6, 139.2.

***N,N'*-bis(2,6-dimethyl-4-methylsulfonylphenyl)imidazolinium chloride 43r**

*N,N'*-bis(2,6-dimethyl-4-thiomethylphenyl)-imidazolinium chloride (287 mg, 0.71 mmol, 1 eq) was dissolved in AcOH (10 mL) and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30 %, 11.3 mmol, 1.1 mL, 16 eq) was added. The reaction mixture was stirred over night at room temperature.



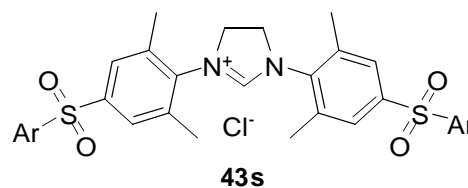
The volatiles were removed and the residue dried *in vacuo*. Yield: 332 mg (100 %).

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, [D<sub>6</sub>]-DMSO) δ [ppm] 2.48 (s, 12H, ArCH<sub>3</sub>), 3.27 (s, 6H, S(O)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 4.56 (s, 4H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N), 7.89 (s, 4H, arom.), 9.16 (s, 1H, imidazolinium H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, [D<sub>6</sub>]-DMSO) δ [ppm] 17.5, 43.2, 50.8, 127.2, 137.5, 137.9, 141.9, 160.4.

***N,N'*-bis(2,6-dimethyl-4-tolylsulfonylphenyl)imidazolinium chloride 43s**

*N,N'*-bis(2,6-dimethyl-4-tolylthiophenyl)imidazolinium chloride (1.00 mg, 1.79 mmol, 1.0 eq) was dissolved in glacial acetic acid (40 mL). H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%, 3.2 mL, 31.4 mmol, 17.6 eq) was added and the reaction mixture was stirred for 2 d at room temperature. The volatiles were evaporated and the residue dried *in vacuo*. Yield: 1.11 g (99%).

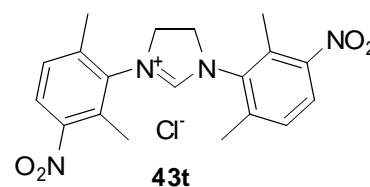


**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, [D<sub>6</sub>]-DMSO) δ [ppm] 2.36 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 2.45 (s, 12H, CH<sub>3</sub>), 4.50 (s, 4H; NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N), 7.43 (d, 4H, arom.), 7.86-7.89 (m, 8H, arom.), 9.14 (s, 1H, imidazolinium H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, [D<sub>6</sub>]-DMSO) δ [ppm] 17.5, 21.2, 50.7, 127.3, 127.6, 130.3, 137.4, 137.7, 138.3, 142.5, 144.7, 160.3.

***N,N'*-bis(2,6-dimethyl-3-nitrophenyl)imidazolinium chloride 43t**

*N,N'*-bis(2,6-dimethylphenyl)imidazolium chloride (213 mg, 0.68 mmol) was suspended in a mixture of HNO<sub>3</sub> (65 %, 2 mL) and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (96 %, 3 mL). The reaction mixture was stirred for 25 min at room temperature, after this period of



time the solid was completely dissolved. The solution was poured into H<sub>2</sub>O (50 mL) and the white solid which has formed was filtered off. The product was dried *in vacuo*. Yield: 160 mg (58 %).

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, [d<sub>6</sub>]-DMSO) δ [ppm] 2.50 (s, 12H, ArCH<sub>3</sub>), 4.58 (s, 4H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N), 7.57 (d, *J* = 7.5 Hz, 2H, arom.), 8.03 (d, *J* = 7.5 Hz, 2H, arom.), 9.15 (s, 1H, imidazolinium H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (76 MHz, [d<sub>6</sub>]-DMSO) δ [ppm] 14.5, 17.9, 51.1, 125.6, 129.6, 131.0, 134.5, 142.3, 148.7, 161.3.

## 5.3 Synthesis of Iridium Complexes

### 5.3.1 Synthesis of Iridium Cyclooctadiene Complexes

#### General procedure for the synthesis of $[\text{IrCl}(\text{cod})(\text{NHC})]$ complexes 44a-s and 45a-s

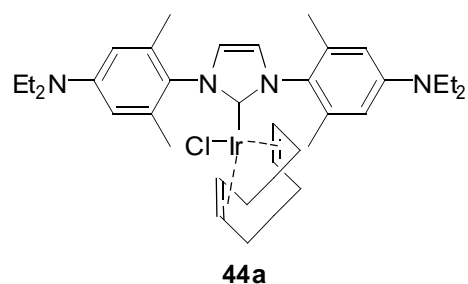
$[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})]_2$  (1.0 eq) and  $\text{KO}^t\text{Bu}$  (2.0 eq) were placed in a *Schlenk* tube, dissolved in thf (5 mL) under an atmosphere of Ar and stirred for 10 min at room temperature. To this mixture was added the corresponding azolium salt (1.8 eq). The reaction mixture was stirred for 2 h at room temperature and the solvent was evaporated *in vacuo*.

*work up A*) The residue was dissolved in diethyl ether and purified by column chromatography using diethyl ether as an eluent. The product was obtained as a yellow powder.

*work up B*) The residue was washed with diethyl ether (3 mL), dissolved in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , and filtrated over Celite. The solvent was evaporated *in vacuo* leaving a yellow powder.

#### $[\text{IrCl}(\text{cod})(\text{IXylNEt}_2)]$ 44a

$[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})]_2$  (50 mg, 0.075 mmol, 1 eq);  $\text{KO}^t\text{Bu}$  (17 mg, 0.15 mmol, 2 eq); *N,N'*-bis(2,6-dimethyl-4-diethylaminophenyl)imidazolium chloride (61 mg, 0.135 mmol, 1.8 eq). *work up A*). Yield: 70 mg (69 %).

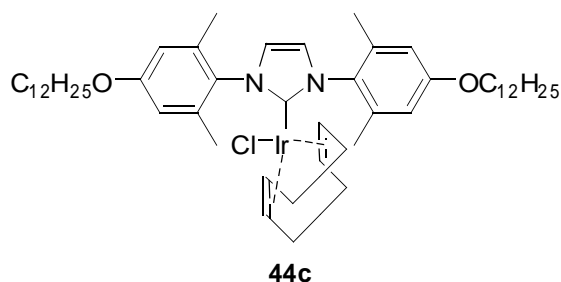


**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz)  $\delta$  [ppm] 1.17-1.35 (m, 4H, COD  $\text{CH}_2$ ), 1.20 (t, 12 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.66-1.76 (m, 4H, COD  $\text{CH}_2$ ), 2.11 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 2.34 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 3.08 (m, 2H, COD  $\text{CH}$ ), 3.32-3.44 (m, 8H,  $\text{NCH}_2$ ), 4.12 (m, 2H, COD  $\text{CH}$ ), 6.42 (s, 2H, arom.), 6.46 (s, 2H, arom.), 6.92 (s, 2H,  $\text{NCHCHN}$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz)  $\delta$  [ppm] 11.6, 17.8, 19.3, 28.0, 32.6, 43.4, 50.0, 80.2, 109.1, 110.6, 122.6, 126.5, 134.3, 137.0, 146.6, 180.7.

**[IrCl(cod)(IXylOC<sub>12</sub>H<sub>25</sub>)] 44c**

[Ir( $\mu$ -Cl)(cod)]<sub>2</sub> (25 mg, 0.037 mmol, 1 eq); KO<sup>t</sup>Bu (8.3 mg, 0.074 mmol, 2 eq); *N,N'*-bis(2,6-dimethyl-4-dodecyloxyphenyl)imidazolium chloride (46 mg, 0.067 mmol, 1.8 eq). *work up A*). Yield: 40 mg (61 %).

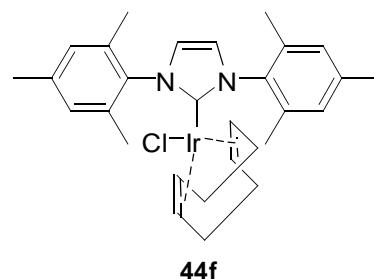


**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz)  $\delta$  [ppm] 0.88 (t, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.25-1.37 (m, 36H, CH<sub>2</sub>), 1.45-1.50 (m, 4H, COD CH<sub>2</sub>), 1.64-1.76 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.77-1.83 (m, 4H, COD CH<sub>2</sub>), 2.15 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 2.36 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 2.97 (m, 2H, COD CH), 3.97-4.01 (m, 2H, COD CH), 4.16 (t, 4H, OCH<sub>2</sub>), 6.69 (s, 2H, arom.), 6.71 (s, 2H, arom.), 7.26 (s, 2H, NCHCHN).

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz)  $\delta$  [ppm] 13.1, 17.5, 19.1, 21.7, 25.0, 25.9, 28.0, 28.3, 28.3, 28.4, 28.6, 28.6, 28.7, 30.9, 32.6, 50.3, 67.1, 81.5, 112.5, 112.9, 122.5, 130.5, 134.9, 137.9, 157.9, 180.5.

**[IrCl(cod)(IMes)] 44f**

[Ir( $\mu$ -Cl)(cod)]<sub>2</sub> (50 mg, 0.075 mmol, 1 eq); KO<sup>t</sup>Bu (17 mg, 0.15 mmol, 2 eq); *N,N'*-bis(2,4,6-trimethylphenyl)imidazolium chloride (46 mg, 0.135 mmol, 1.8 eq). *work up A*). Yield: 80 mg (93 %).

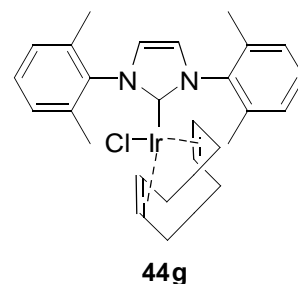


**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz)  $\delta$  [ppm] 1.18-1.34 (m, 4H, COD CH<sub>2</sub>), 1.61-1.70 (m, 4H, COD CH<sub>2</sub>), 2.16 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 2.36 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 2.36 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 2.97 (m, 2H, COD CH), 4.15 (m, 2H, COD CH), 6.95 (s, 2H, NCHCHN), 6.98 (s, 2H, arom.), 7.04 (s, 2H, arom.).

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz)  $\delta$  [ppm] 17.2, 18.6, 20.1, 27.9, 32.5, 50.4, 81.5, 122.3, 127.1, 128.5, 133.4, 135.1, 136.3, 137.6, 179.8.

**IrCl(cod)(IXyl)] 44g**

[Ir( $\mu$ -Cl)(cod)]<sub>2</sub> (50 mg, 0.075 mmol, 1 eq); KO<sup>t</sup>Bu (17 mg, 0.15 mmol, 2 eq); *N,N'*-bis(2,6-dimethylphenyl)imidazolium chloride (42 mg, 0.135 mmol, 1.8 eq). *work up A*). Yield: 69 mg (82 %).

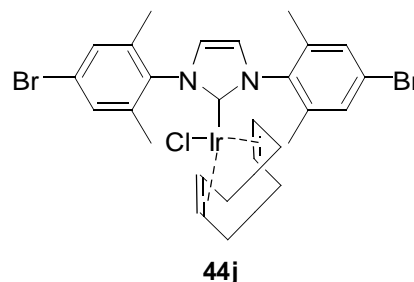


**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz)  $\delta$  [ppm] 1.23-1.27 (m, 2H, COD CH<sub>2</sub>), 1.32-1.35 (m, 2H, COD CH<sub>2</sub>), 1.63-1.70 (m, 4H, COD CH<sub>2</sub>), 2.21 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 2.40 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 2.95 (m, 2H, COD CH), 4.15 (m, 2H, COD CH), 7.00 (s, 2H, NCHCHN), 7.18 (m, 6H, arom.), 7.31 (s, 6H, arom.).

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz)  $\delta$  [ppm] 17.3, 18.8, 27.9, 32.5, 50.5, 81.9, 122.2, 126.5, 127.8, 127.9, 133.8, 136.8, 137.4, 179.6.

**IrCl(cod)(IXylBr)] 44j**

[Ir( $\mu$ -Cl)(cod)]<sub>2</sub> (50 mg, 0.075 mmol, 1 eq); KO<sup>t</sup>Bu (17 mg, 0.15 mmol, 2 eq); *N,N'*-bis(2,6-dimethyl-4-bromophenyl)imidazolium chloride (90 mg, 0.135 mmol, 1.8 eq). *work up A*). Yield: 65 mg (63 %).

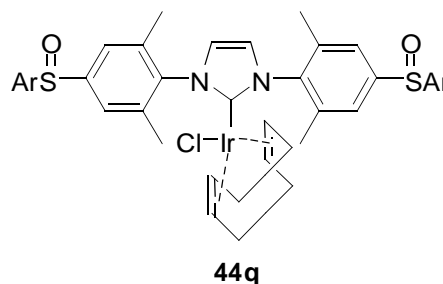


**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz)  $\delta$  [ppm] 1.18-1.46 (m, 4H, COD CH<sub>2</sub>), 1.63-1.85 (m, 4H, COD CH<sub>2</sub>), 2.18 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 2.37 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 2.89 (m, 2H, COD CH), 4.25 (m, 2H, COD CH), 6.97 (s, 2H, NCHCHN), 7.26 (s, 2H, arom.), 7.35 (s, 2H, arom.).

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz)  $\delta$  [ppm] 17.2, 18.7, 27.9, 32.5, 50.7, 83.2, 121.7, 122.3, 129.4, 130.7, 136.0, 136.4, 138.9, 180.2.

**IrCl(cod)(IXylS(O)Ar)] 44q**

[Ir( $\mu$ -Cl)(cod)]<sub>2</sub> (50 mg, 0.075 mmol, 1 eq); KO<sup>t</sup>Bu (17 mg, 0.15 mmol, 2 eq); *N,N'*-bis(2,6-dimethyl-4-tolylsulfanylphenyl)imidazolium chloride (79 mg, 0.135 mmol, 1.8 eq). *work up B*). Yield: 76 mg (63 %).



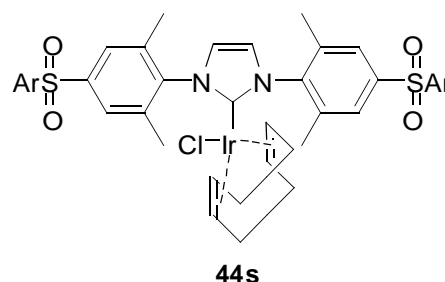


**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ [ppm] 0.83-0.89 (m, 2H, COD CH<sub>2</sub>), 1.54 (m, 6H, COD-CH<sub>2</sub>), 2.19 (m, 6H, CH<sub>3</sub>), 2.36-2.39 (m, 12H, CH<sub>3</sub>), 2.69-2.89 (m, 2H, COD CH), 4.01-4.07 (m, 2H, COD CH), 7.00-7.57 (m, 14H, arom.).

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ [ppm] 17.5, 19.0, 20.4, 27.6, 32.3, 50.6, 83.1, 121.7, 122.3, 123.2, 124.1, 129.2, 131.4, 138.5, 139.2, 140.9, 141.4, 145.3, 180.1.

#### IrCl(cod)(IXylS(O)<sub>2</sub>Ar)] 44s

[Ir(μ-Cl)(cod)]<sub>2</sub> (50 mg, 0.075 mmol, 1 eq); KO<sup>t</sup>Bu (17 mg, 0.15 mmol, 2 eq); *N,N'*-bis(2,6-dimethyl-4-tosylphenyl)imidazolium chloride (83 mg, 0.135 mmol, 1.8 eq). *work up B*). Yield: 115 mg (93 %).

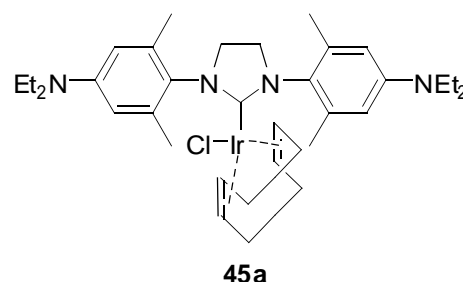


**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz) δ [ppm] 1.06-1.11 (m, 2H, COD CH<sub>2</sub>), 1.16-1.30 (m, 4H, COD CH<sub>2</sub>), 1.32-1.40 (m, 2H, COD CH<sub>2</sub>), 2.20 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 2.40 (s, 12H, CH<sub>3</sub>), 2.67 (m, 2H, COD CH), 4.01 (m, 2H, COD CH), 7.01 (s, 2H, NCHCHN), 7.32 (d, 4H, arom.), 7.76 (s, 4H, arom.), 7.83 (d, 4H, arom.).

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz) δ [ppm] 17.5, 19.0, 20.6, 27.5, 32.1, 50.6, 83.7, 122.1, 125.4, 126.7, 126.9, 129.0, 135.6, 137.4, 138.8, 140.9, 141.2, 143.4, 180.2.

#### [IrCl(cod)(SIXylNEt<sub>2</sub>)] 45a

[Ir(μ-Cl)(cod)]<sub>2</sub> (50 mg, 0.075 mmol, 1 eq); KO<sup>t</sup>Bu (17 mg, 0.15 mmol, 2 eq); *N,N'*-bis(2,6-dimethyl-4-diethylaminophenyl)imidazolium chloride (62 mg, 0.135 mmol, 1.8 eq). *work up A*). Yield: 78 mg (76 %).

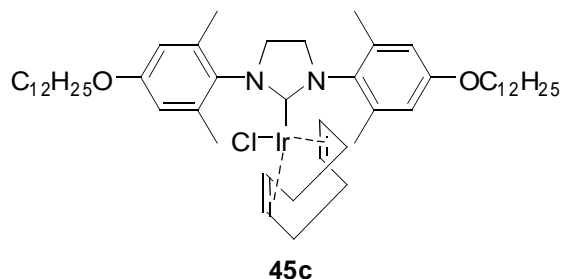


**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) δ [ppm] 1.14-1.28 (m, 4H, COD CH<sub>2</sub>), 1.14-1.19 (m, 12H, CH<sub>3</sub>), 1.61-1.66 (m, 4H, COD CH<sub>2</sub>), 2.32 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 2.53 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 3.17 (m, 2H, COD CH), 3.30-3.41 (q, 8H, NCH<sub>2</sub>), 3.87 (s, 4H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N), 4.06 (m, 2H, COD CH), 6.40 (d, 2H, arom.), 6.43 (d, 2H, arom.).

**$^{13}\text{C}$ -NMR** ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz)  $\delta$  [ppm] 11.6, 18.2, 19.4, 27.7, 32.5, 43.4, 50.0, 51.2, 81.2, 109.6, 111.0, 126.6, 135.0, 137.9, 146.1, 207.0.

**$[\text{IrCl}(\text{cod})(\text{SIXyIOC}_{12}\text{H}_{25})]$  45c**

$[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})]_2$  (18 mg, 0.027 mmol, 1 eq);  $\text{KO}^t\text{Bu}$  (6.1 mg, 0.054 mmol, 2 eq);  $N,N'$ -bis(2,6-dimethyl-4-dodecyloxyphenyl)imidazolinium chloride (34 mg, 0.049 mmol, 1.8 eq). *work up*  
A). Yield: 30 mg (61 %).

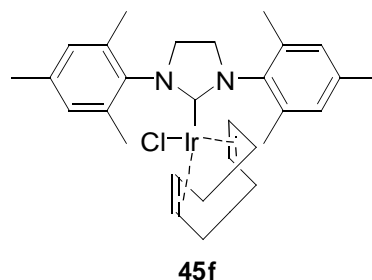


**$^1\text{H}$ -NMR** ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz)  $\delta$  [ppm] 0.88 (t, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.24-1.36 (m, 36 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.44-1.46 (m, 4H, COD  $\text{CH}_2$ ), 1.64-1.65 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.76-1.79 (m, 4H, COD  $\text{CH}_2$ ), 2.34 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 2.55 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 3.08-3.09 (m, 2H, COD CH), 3.88 (s, 4H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ), 3.94-3.98 (t, 4H,  $\text{OCH}_2$ ) 4.11 (m, 2H, COD CH), 6.66 (d, 2H, arom.), 6.68 (d, 2H, arom.).

**$^{13}\text{C}$ -NMR** ( $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz)  $\delta$  [ppm] 13.1, 17.7, 19.3, 21.7, 25.0, 27.7, 28.3, 28.3, 28.4, 28.6, 28.6, 28.6, 28.7, 30.9, 32.5, 50.3, 50.9, 67.0, 82.6, 112.8, 113.1, 130.7, 135.7, 138.6, 157.3, 207.0.

**$[\text{IrCl}(\text{cod})(\text{SIMes})]$  45f**

$[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})]_2$  (50 mg, 0.075 mmol, 1 eq);  $\text{KO}^t\text{Bu}$  (17 mg, 0.15 mmol, 2 eq);  $N,N'$ -bis(2,4,6-trimethylphenyl)imidazolinium chloride (46 mg, 0.135 mmol, 1.8 eq). *work up*  
A). Yield: 62 mg (72 %).

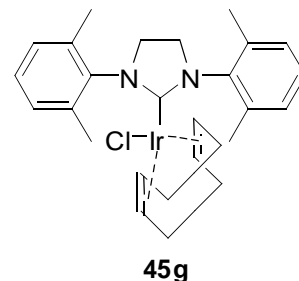


**$^1\text{H}$ -NMR** ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz)  $\delta$  [ppm] 1.18-1.34 (m, 4H, COD  $\text{CH}_2$ ), 1.59-1.62 (m, 4H, COD  $\text{CH}_2$ ), 2.31 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 2.34 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 2.55 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 3.07 (m, 2H, COD CH), 3.90 (s, 4H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ), 4.09 (m, 2H, COD CH), 6.94 (s, 2H, arom.), 6.97 (s, 2H, arom.).

**$^{13}\text{C}$ -NMR** ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz)  $\delta$  [ppm] 17.4, 18.8, 20.0, 27.6, 32.4, 50.4, 50.8, 82.7, 127.3, 128.8, 134.2, 135.2, 136.7, 137.0, 206.3.

**$\text{IrCl}(\text{cod})(\text{SIXyl})$  45g**

$[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})]_2$  (50 mg, 0.075 mmol, 1 eq); KO<sup>t</sup>Bu (17 mg, 0.15 mmol, 2 eq); *N,N*-bis(2,6-dimethylphenyl)imidazolinium chloride (43 mg, 0.135 mmol, 1.8 eq). *work up A*. Yield: 75 mg (90 %).

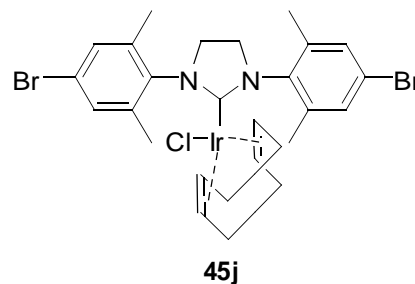


**$^1\text{H}$ -NMR** ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz)  $\delta$  [ppm] 1.18-1.33 (m, 4H, COD-CH<sub>2</sub>), 1.54-1.63 (m, 4H, COD CH<sub>2</sub>), 2.40 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 2.59 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 3.05 (m, 2H, COD CH), 3.94 (s, 4H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N), 4.09 (m, 2H, COD CH), 7.23 (s, 6H, arom.), 7.25 (s, 6H, arom.).

**$^{13}\text{C}$ -NMR** ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz)  $\delta$  [ppm] 17.6, 19.0, 27.6, 32.4, 50.5, 50.6, 83.1, 126.7, 127.2, 128.1, 134.6, 137.5, 137.6, 206.2.

**$\text{IrCl}(\text{cod})(\text{SIXylBr})$  45j**

$[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})]_2$  (50 mg, 0.075 mmol, 1 eq); KO<sup>t</sup>Bu (17 mg, 0.15 mmol, 2 eq); *N,N*-bis(2,6-dimethyl-4-bromophenyl)imidazolinium chloride (91 mg, 0.135 mmol, 1.8 eq). *work up A*. Yield: 71 mg (68 %).

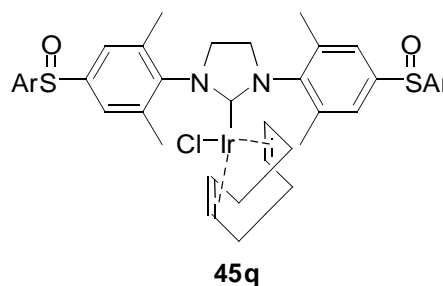


**$^1\text{H}$ -NMR** ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz)  $\delta$  [ppm] 1.18-1.43 (m, 4H, COD CH<sub>2</sub>), 1.58-1.75 (m, 4H, COD CH<sub>2</sub>), 2.35 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 2.57 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 2.98 (m, 2H, COD CH), 3.89 (s, 4H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N), 4.20 (m, 2H, COD CH), 7.31 (d, 4H, arom.).

**$^{13}\text{C}$ -NMR** ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz)  $\delta$  [ppm] 17.4, 18.9, 27.6, 32.4, 50.5, 50.8, 84.4, 120.8, 129.6, 130.9, 136.6, 136.7, 139.7, Ir-C was not observed.

**IrCl(cod)(SIXylS(O)Ar)] 45q**

[Ir( $\mu$ -Cl)(cod)]<sub>2</sub> (50 mg, 0.075 mmol, 1 eq); KO<sup>t</sup>Bu (17 mg, 0.15 mmol, 2 eq); *N,N*-bis(2,6-dimethyl-4-tolylsulfinylphenyl)imidazolinium chloride (79 mg, 0.135 mmol, 1.8 eq). *work up B*). Yield: 45 mg (40 %).

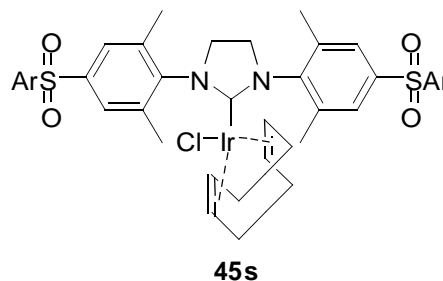


**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz)  $\delta$  [ppm] 1.08-1.44 (m, 8H, COD CH<sub>2</sub>), 2.38 (m, 12H, CH<sub>3</sub>), 2.58 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 2.82-2.84 (m, 2H, COD CH), 3.96 (m, 4H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N), 4.01-4.06 (m, 2H, COD CH), 7.24-7.27 (m, 5H, arom.), 7.37 (m, 1H, arom.), 7.34 (m, 1H, arom.), 7.52-7.56 (s, 5H, arom.).

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz)  $\delta$  [ppm] 18.7, 19.8, 20.8, 27.8, 32.5, 51.7, 51.1, 85.7, 124.4, 124.9, 128.0, 128.5, 129.5, 137.1, 139.3, 141.1, 141.8, 144.6, Ir-C was not observed.

**IrCl(cod)(SIXylS(O)<sub>2</sub>Ar)] 45s**

[Ir( $\mu$ -Cl)(cod)]<sub>2</sub> (50 mg, 0.075 mmol, 1 eq); KO<sup>t</sup>Bu (17 mg, 0.15 mmol, 2 eq); *N,N*-bis(2,6-dimethyl-4-tosylphenyl)imidazolinium chloride (84 mg, 0.135 mmol, 1.8 eq). *work up B*). Yield: 110 mg (89 %).



**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz)  $\delta$  [ppm] 1.06-1.26 (m, 8H, COD CH<sub>2</sub>), 2.39 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 2.40 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 2.60 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 2.75 (m, 2H, COD CH), 3.94 (s, 4H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N), 3.94-3.96 (m, 2H, COD CH), 7.30 (d, 4H, arom.), 7.68 (s, 2H, arom.), 7.72 (s, 2H, arom.), 7.81 (d, 4H, arom.).

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz)  $\delta$  [ppm] 19.2, 20.6, 22.0, 28.6, 33.4, 51.5, 52.1, 91.3, 127.0, 128.0, 128.5, 130.3, 137.7, 139.0, 141.0, 141.6, 142.8, 144.6, 208.2.

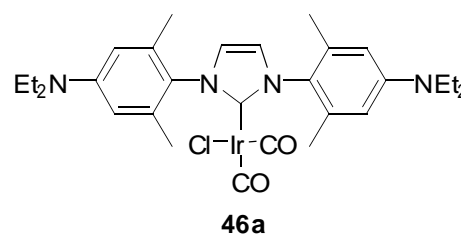
### 5.3.2 Synthesis of Iridium Carbonyl Complexes

#### General procedure for the synthesis for $[\text{IrCl}(\text{CO})_2\text{NHC}]$ complexes **46a-s** and **47a-s**

The corresponding  $\text{IrCl}(\text{cod})(\text{NHC})$  complex was dissolved in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (10 mL) and CO was bubbled through that solution for 15 min. The solvent was evaporated, the residue suspended in pentane (10 mL) and filtrated leaving a yellow solid.

#### $\text{IrCl}(\text{CO})_2(\text{IXylNEt}_2)$ **46a**

$\text{IrCl}(\text{cod})(\text{IXylNEt}_2)$  (52 mg, 0.069 mmol). Yield: 39 mg (80 %).



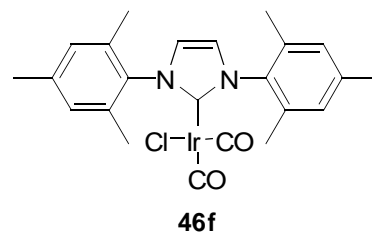
**$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  [ppm] 1.21 (t, 12H,  $\text{CH}_3$ ), 2.18 (s, 12H,  $\text{ArCH}_3$ ), 3.38 (q, 8H,  $\text{CH}_2$ ), 6.41 (s, 4H, arom.), 7.04 (s, 2H,  $\text{CHCH}$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  [ppm] 12.7, 19.1, 44.2, 110.6, 124.0, 126.0, 136.0, 148.0, 168.7, 176.8, 180.7.

**HRMS-EI**  $m/z$ : calcd for  $\text{C}_{29}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{O}_2\text{ClIr}$ : 702.2308; found: 702.22938.

#### $\text{IrCl}(\text{CO})_2(\text{IMes})$ **46f**

$\text{IrCl}(\text{cod})(\text{IMes})$  (60 mg, 0.093 mmol). Yield: 48 mg (87 %).



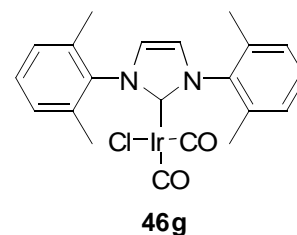
**$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  [ppm] 2.21 (s, 12H,  $\text{ArCH}_3$ ), 2.36 (s, 6H,  $\text{ArCH}_3$ ), 7.01 (s, 4H, arom.), 7.10 (s, 2H,  $\text{CHCH}$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  [ppm] 18.5, 21.2, 123.6, 129.3, 134.8, 135.1, 139.5, 168.4, 176.1, 180.0.

**HRMS-EI**  $m/z$ : calcd for  $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2\text{ClIr}$ : 588.1151; found: 588.11481.

**IrCl(CO)<sub>2</sub>(IXyl) 46g**

IrCl(cod)(IXyl) (31 mg, 0.051 mmol). Yield: 20 mg (69 %).



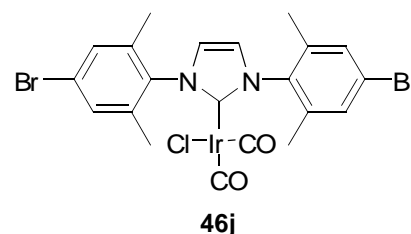
**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ [ppm] 2.27 (s, 12H, ArCH<sub>3</sub>), 7.16 (s, 2H, CHCH), 7.21 (d, 4H, arom.), 7.33 (t, 2H, arom.).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ [ppm] 18.6, 123.5, 129.6, 129.7, 135.6, 136.2, 168.3, 176.0, 179.8.

**HRMS-EI** m/z: calcd for C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>ClIr: 560.0838; found: 560.08177.

**IrCl(CO)<sub>2</sub>(IXylBr) 46j**

IrCl(cod)(IXylBr) (51 mg, 0.076 mmol). Yield: 42 mg (88 %).

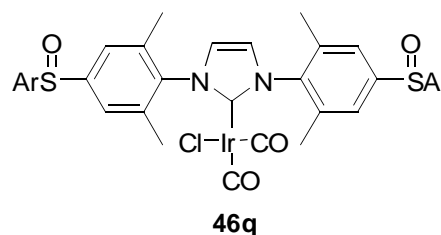


**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ [ppm] 2.23 (s, 12H, ArCH<sub>3</sub>), 7.14 (s, 2H, CHCH), 7.34 (s, 4H, arom.).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ [ppm] 17.5, 122.6, 130.6, 135.2, 136.6, 139.4, 167.2, 176.5, IrC was not observed.

**IrCl(CO)<sub>2</sub>(IXylS(O)Ar) 46q**

IrCl(cod)(IXylS(O)Ar) (19 mg, 0.02 mmol). Yield: 17 mg (93 %).

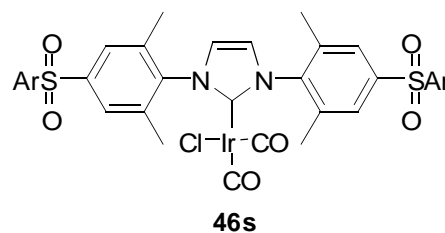


**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz) δ [ppm] 2.25 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 2.27 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 2.40 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 7.14 (s, 2H, NCHCHN), 7.31 (d, 4H, arom.), 7.38 (s, 2H, arom.), 7.52 (s, 2H, arom.), 7.57 (d, 4H, arom.).

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz) δ [ppm] 17.9, 20.5, 27.0, 122.5, 123.5, 123.7, 124.3, 127.7, 129.2, 136.2, 138.0, 140.9, 141.1, 146.0, 167.0, 175.2, 178.2.

**IrCl(CO)<sub>2</sub>(IXylS(O)<sub>2</sub>Ar) 46s**

IrCl(cod)(IXylS(O)<sub>2</sub>Ar) (51 mg, 0.06 mmol). Yield: 51 mg (98 %).

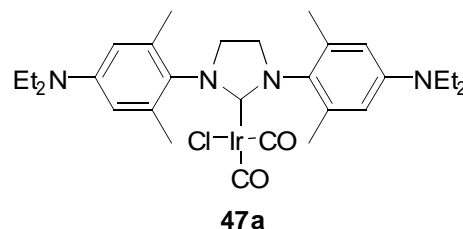


**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz) δ [ppm] 2.27 (s, 12H, CH<sub>3</sub>), 2.44 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 7.14 (s, 2H, NCHCHN), 7.36 (d, 4H, arom.), 7.75 (s, 4H, arom.), 7.87 (d, 4H, arom.).

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz) δ [ppm] 17.2, 17.8, 20.6, 122.6, 126.7, 127.0, 129.1, 136.4, 136.5, 136.6, 136.9, 139.7, 142.1, 143.7, 167.0, 175.0, 178.0.

**IrCl(CO)<sub>2</sub>(SIXylNEt<sub>2</sub>) 47a**

IrCl(cod)(SIXylNEt<sub>2</sub>) (58 mg, 0.077 mmol). Yield: 52 mg (95 %).



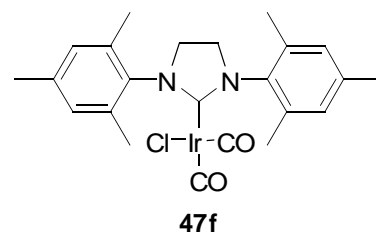
**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ [ppm] 1.18 (t, 12H, CH<sub>3</sub>), 2.40 (s, 12H, ArCH<sub>3</sub>), 3.35 (q, 8H, CH<sub>2</sub>), 3.94 (s, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 6.38 (s, 4H, arom.).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ [ppm] 12.8, 19.3, 44.2, 52.3, 111.0, 125.8, 136.8, 147.6, 169.0, 180.9, 202.3.

**HRMS-EI** m/z: calcd for C<sub>29</sub>H<sub>40</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>ClIr: 702.2465; found: 702.24694.

**IrCl(CO)<sub>2</sub>(SIMes) 47f**

IrCl(cod)(SIMes) (50 mg; 0.078 mmol). Yield: 36 mg (78 %).



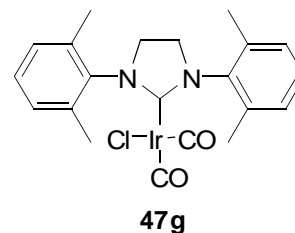
**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ [ppm] 2.32 (s, 6H, ArCH<sub>3</sub>), 2.43 (s, 12H, ArCH<sub>3</sub>), 4.00 (s, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 6.96 (s, 4H, arom.).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ [ppm] 18.6, 21.1, 51.8, 129.6, 134.7, 135.9, 138.7, 168.6, 180.2, 201.8.

**HRMS-EI** m/z: calcd for C<sub>23</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>ClIr: 590.1308; found: 590.12688.

**IrCl(CO)<sub>2</sub>(SIXyl) 47g**

IrCl(cod)(SIXyl) (47 mg, 0.077 mmol). Yield: 36 mg (83 %).



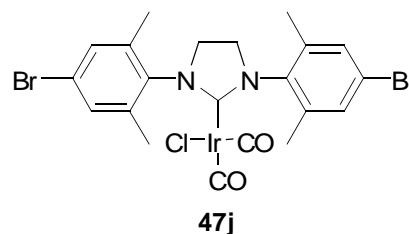
**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ [ppm] 2.48 (s, 12H, ArCH<sub>3</sub>), 4.05 (s, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 7.15 (d, 4H, arom.), 7.25 (t, 2H, arom.).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ [ppm] 18.8, 51.6, 129.9, 129.1, 136.4, 137.1, 168.5, 180.0, 201.8.

**HRMS-ESI** m/z: calcd for C<sub>21</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>ClIr: 562.0995; found: 562.09575.

**IrCl(CO)<sub>2</sub>(SIXylBr) 47j**

IrCl(cod)(SIXylBr) (37 mg, 0.054 mmol). Yield: 24 mg (70 %).

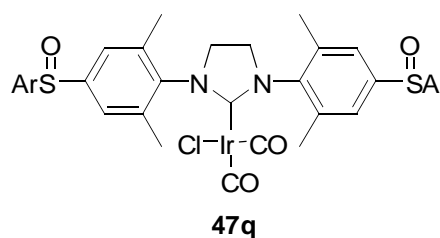


**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ [ppm] 2.46 (s, 12H, ArCH<sub>3</sub>), 4.01 (s, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 7.31 (s, 4H, arom.).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ [ppm] 17.6, 50.6, 121.8, 130.8, 135.1, 137.4, 167.4, 181.8, IrC was not observed.

**IrCl(CO)<sub>2</sub>(SIXylS(O)Ar) 47q**

IrCl(cod)(IXylS(O)Ar) (40 mg, 0.05 mmol). Yield: 37 mg (95 %).



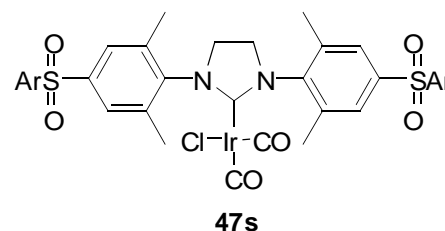
**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz) δ [ppm] 2.39 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 2.46 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 2.48 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 4.01 (s, 4H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N), 7.26 (s, 2H, arom.), 7.29 (d, 4H, arom.), 7.46 (s, 2H, arom.), 7.55 (d, 4H, arom.).

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 126 MHz) δ [ppm] 18.0, 20.4, 27.0, 50.5, 123.9, 124.0, 124.3, 127.7, 128.8, 129.2, 129.3, 138.1, 141.0, 145.0, 167.2, 178.4, 201.1.



**IrCl(CO)<sub>2</sub>(SiXylS(O)<sub>2</sub>Ar) 47s**

IrCl(cod)(IXylS(O)<sub>2</sub>Ar) (23 mg, 0.03 mmol). Yield: 22 mg (96 %).



**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz) δ [ppm] 2.43 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 2.48 (s, 12H, CH<sub>3</sub>), 4.00 (s, 4H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N), 7.25 (s, 2H, arom.), 7.34 (d, 4H, arom.), 7.72 (s, 2H, arom.), 7.81 (d, 4H, arom.).

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz) δ [ppm] 19.0, 21.6, 28.0, 51.4, 127.7, 127.9, 128.0, 128.7, 130.1, 138.0, 138.2, 140.9, 142.2, 144.6, 168.2, 179.3, 201.9.

---

## 5.4 Synthesis of Ruthenium Complexes

---

### 5.4.1 Grubbs 2<sup>nd</sup> Generation type Catalysts

---

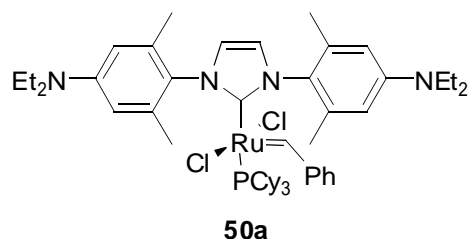
#### General Procedure for the synthesis of Grubbs 2<sup>nd</sup> generation type catalysts

The corresponding azolium salt (1.5 or 2 eq) and KO<sup>t</sup>Bu (1.5 or 2 eq) were weighed in a *Schlenk* tube under an atmosphere of argon. Toluene was added and the mixture was stirred for 30 min. dichloro-benzylidene-bis(tricyclohexylphosphine)ruthenium (1 eq) was added as a solid under a stream of argon. The mixture was stirred for 1 h at 50 °C. The solvent was evaporated *in vacuo* and the crude product was purified by column chromatography (silica gel, cyclohexane/ethylacetate 10:1).

---

**Cl<sub>2</sub>Ru=CHPh(IXylINe<sub>2</sub>)PCy<sub>3</sub> 50a**

*N,N'*-bis(2,6-dimethyl-4-diethylaminophenyl)-imidazolium chloride (341 mg, 0.75 mmol, 1.5 eq); KO<sup>t</sup>Bu (84 mg, 0.75 mmol, 1.5 eq); dichloro-benzylidene-bis(tricyclohexylphosphine)ruthenium (412 mg, 0.5 mmol, 1 eq). R<sub>F</sub> = 0.22. Yield: 384 mg (82 %); brown solid.



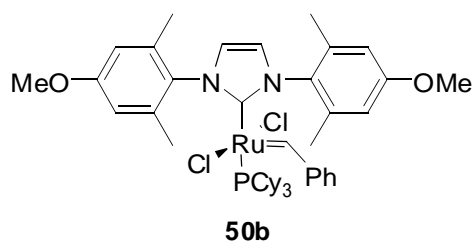
**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz) δ [ppm] 19.42 (s, 1H, RuCH), 9.0 (bs, 1H, ortho H benzylidene), 7.33 (t, *J* = 7.0 Hz, 1H, para H benzylidene), 7.08 (bs, 3H, ortho + meta H benzylidene), 6.96 (s, 1H, NCHCHN), 6.93 (s, 1H, NCHCHN), 6.46 (s, 2H, meta H aryl<sub>NHC</sub>), 6.2 (bs, 1H, meta H aryl<sub>NHC</sub>), 5.4 (bs, 1H, meta H aryl<sub>NHC</sub>), 3.39 (q, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.15 (q, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.45 (bs, 6H, ArCH<sub>3</sub>), 2.27 (m, 3H, PCH), 2.0 (bs, 6H, ArCH<sub>3</sub>), 1.4-1.6 (m, 15H, Cy), 1.23 (t, 6H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.13 (t, 6H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 0.9-1.1 (m, 15H, Cy).

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 126 MHz) δ [ppm] 293.6, 189.2 (d, *J*<sub>C-P</sub> = 84 Hz), 151.0, 147.0, 146.5, 138.1, 136.2, 127.1, 126.6, 125.4, 124.1, 123.6, 109.2, 108.4, 43.0, 42.9, 30.5 (d, *J*<sub>P-C</sub> = 16 Hz), 28.3, 26.9, 26.8, 25.4, 19.3, 11.9, 11.8.

**<sup>31</sup>P-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 202 MHz) δ [ppm] 31.0.

**Cl<sub>2</sub>Ru=CHPh(IXylOMe)PCy<sub>3</sub> 50b**

*N,N'*-bis(2,6-dimethyl-4-methoxyphenyl)imidazolium chloride (150 mg, 0.40 mmol, 1.5 eq); KO<sup>t</sup>Bu (45 mg, 0.40 mmol, 1.5 eq); dichloro-benzylidene-bis(tricyclohexylphosphine)ruthenium (220 mg, 0.27 mmol, 1 eq). Yield: 210 mg (90 %); red solid.



**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz) δ [ppm] 19.38 (s, 1H, RuCH), 9.0 (bs, 1H, ortho H benzylidene), 7.33 (t, *J* = 7.5 Hz, 1H, para H benzylidene), 7.07 (t, *J* = 7.5 Hz, 2H, meta H benzylidene), 7.0 (bs, 1H, ortho H benzylidene), 6.92 (s, 2H, NCHCHN), 6.68 (s, 2H, meta H aryl<sub>NHC</sub>), 6.4 (bs, 1H, meta H aryl<sub>NHC</sub>), 5.5 (bs,

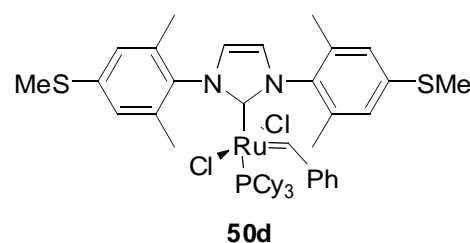
$^1\text{H}$ , meta H aryl<sub>NHC</sub>), 3.76 (s, 3H, OMe), 3.48, (s, 3H, OMe), 2.4 (bs, 6H, ArCH<sub>3</sub>), 2.11 (q, 3H, PCH), 1.8 (bs, 6H, ArCH<sub>3</sub>), 1.44 (m, 8H, Cy), 1.32 (m, 7H, Cy), 0.8-1.0 (m, 15H, Cy).

$^{13}\text{C}$ -NMR (CDCl<sub>3</sub>, 126 MHz)  $\delta$  [ppm] 293.9, 189.2 (d,  $J_{\text{C-P}} = 83$  Hz), 158.6, 158.0, 150.8, 138.8, 131.3, 129.8, 126.9, 123.8, 123.5, 112.5, 54.1, 53.6, 30.7 (d,  $J_{\text{C-P}} = 17$  Hz), 28.2, 26.8, 26.7, 26.0, 25.9, 25.4, 25.2, 19.0, 17.7.

$^{31}\text{P}$ -NMR (CDCl<sub>3</sub>, 202 MHz)  $\delta$  [ppm] 31.5.

### $\text{Cl}_2\text{Ru}=\text{CHPh}(\text{IXylSMe})\text{PCy}_3$ **50d**

*N,N'*-bis(2,6-dimethyl-4-thiomethylphenyl)imidazolium chloride (178 mg, 0.44 mmol, 1.5 eq); KO<sup>t</sup>Bu (49 mg, 0.44 mmol, 1.5 eq); dichloro-benzylidene-bis(tricyclohexylphosphine)ruthenium (241 mg, 0.29 mmol, 1 eq).  $R_F = 0.24$ . Yield: 210 mg (80 %); red solid.



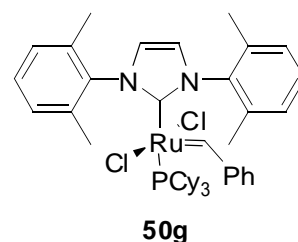
$^1\text{H}$ -NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz)  $\delta$  [ppm] 19.43 (s, 1H, RuCH), 9.0 (bs, 1H, ortho H benzylidene), 7.41 (t,  $J = 7.3$  Hz, 1H, para H benzylidene), 7.2 (bs, 1H, ortho H benzylidene), 7.16 (t,  $J = 7.3$  Hz, 2H, meta H benzylidene), 7.05 (s, 2H, meta H aryl<sub>NHC</sub>), 6.96 (s, 1H, NCHCHN), 6.95 (s, 1H, NCHCHN), 6.9 (bs, 1H, meta H aryl<sub>NHC</sub>), 5.9 (bs, 1H, meta H aryl<sub>NHC</sub>), 2.50 (s, 3H, SCH<sub>3</sub>), 2.5 (bs, 6H, ArCH<sub>3</sub>), 2.28 (s, 3H, SCH<sub>3</sub>), 2.2 (bs, 3H, ArCH<sub>3</sub>), 2.23 (m, 3H, PCH), 2.0 (bs, 3H, ArCH<sub>3</sub>), 1.53 (bs, 9H, Cy), 1.42 (bs, 6H, Cy), 0.9-1.1 (bs, 15H, Cy).

$^{13}\text{C}$ -NMR (CDCl<sub>3</sub>, 126 MHz)  $\delta$  [ppm] 295.5, 190.0 (d,  $J_{\text{C-P}} = 82$  Hz), 151.9, 140.3, 139.3, 138.9, 137.1, 136.2, 134.8, 128.2, 125.4, 124.9, 124.7, 124.5, 31.8 (d,  $J_{\text{C-P}} = 16$  Hz), 26.4, 27.9 (d,  $J_{\text{C-P}} = 10$  Hz), 27.0, 26.5, 19.9, 18.7, 15.0, 14.8.

$^{31}\text{P}$ -NMR (CDCl<sub>3</sub>, 202 MHz)  $\delta$  [ppm] 31.7.

**Cl<sub>2</sub>Ru=CHPh(IXyl)PCy<sub>3</sub> 50g**

*N,N'*-bis(2,6-dimethylphenyl)imidazolium chloride (313 mg, 1.00 mmol, 1.5 eq); KO<sup>t</sup>Bu (112 mg, 1.00 mmol, 1.5 eq); dichloro-benzylidene-bis(tricyclohexylphosphine)ruthenium (550 mg, 0.67 mmol, 1 eq). R<sub>F</sub> = 0.20. Yield: 405 mg (74 %); red solid.



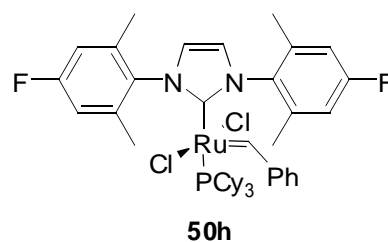
**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz) δ [ppm] 19.9 (s, 1H, RuCH), 8.3 (bs, 1H, ortho H benzylidene), 7.15 (t, *J* = 7.0 Hz, 1H, para H benzylidene), 7.11 (s, 2H, aryl<sub>NHC</sub>), 7.07 (bs, 3H, NCHCHN + ortho H benzylidene), 6.97 (t, *J* = 7.5 Hz, 2H, meta H benzylidene), 6.54 (t, *J* = 7.5 Hz, 1H, para H aryl<sub>NHC</sub>), 6.4 (bs, 1H, aryl<sub>NHC</sub>), 6.09 (s, 2H, aryl<sub>NHC</sub>), 2.61 (s, 6H, ArCH<sub>3</sub>), 2.45 (m, 3H, PCH), 2.21 (bs, 6H ArCH<sub>3</sub>), 1.4-1.7 (m, 15H, Cy), 1.0-1.2 (m, 15H, Cy).

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 126 MHz) δ [ppm] 294.5, 188.7 (d, *J*<sub>C-P</sub> = 83 Hz), 151.2, 138.2, 137.6, 137.0, 135.5, 131.3, 128.7, 127.9, 127.4, 123.0, 122.6, 30.9 (d, *J*<sub>C-P</sub> = 16 Hz), 28.3, 26.9 (d, *J*<sub>C-P</sub> = 10 Hz), 26.3, 25.9, 25.3, 18.9, 17.5.

**<sup>31</sup>P-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 202 MHz) δ [ppm] 31.4.

**Cl<sub>2</sub>Ru=CHPh(IXylF)PCy<sub>3</sub> 50h**

*N,N'*-bis(2,6-dimethyl-4-fluorophenyl)imidazolium chloride (148 mg, 0.42 mmol, 1.5 eq); KO<sup>t</sup>Bu (48 mg, 0.42 mmol, 1.5 eq); dichloro-benzylidene-bis(tricyclohexylphosphine)-ruthenium (233 mg, 0.28 mmol, 1 eq). R<sub>F</sub> = 0.21. Yield: 216 mg (90 %); pink solid.



**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz) δ [ppm] 19.46 (s, 1H, RuCH), 9.0 (bs, 1H, ortho H benzylidene), 7.43 (t, *J* = 6.8 Hz, 1H, para H benzylidene), 7.2 (bs, 1H, ortho H benzylidene), 7.16 (t, *J* = Hz, 2H, meta H benzylidene), 7.00 (s, 1H, NCHCHN), 6.96 (s, 1H, NCHCHN), 6.94 (d, *J*<sub>H-F</sub> = 8.5 Hz, 2H, meta H aryl<sub>NHC</sub>), 6.6 (bs, 1H, meta H aryl<sub>NHC</sub>), 5.8 (bs, 1H, meta H aryl<sub>NHC</sub>), 2.48 (bs, 6H, ArCH<sub>3</sub>), 2.22 (q, 3H, PCH), 1.8-2.4 (bs, 6H, ArCH<sub>3</sub>), 1.53 (bs, 9H, Cy), 1.42 (bs, 6H, Cy), 1.03

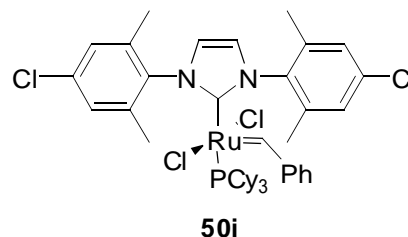
(bs, 9H, Cy), 0.95 (bs, 6H, Cy).

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 126 MHz) δ [ppm] 294.1, 189.5 (d,  $J_{C-P}$  = 81 Hz), 162.2 (d,  $J_{C-F}$  = 67 Hz), 160.3 (d,  $J_{C-F}$  = 67 Hz), 150.6, 140.1, 138.0, 133.9, 132.6, 127.5, 127.2, 123.8, 123.5, 114.2 (d,  $J_{C-F}$  = 21 Hz), 113.5 (d,  $J_{C-F}$  = 23 Hz), 30.8 (d,  $J_{C-P}$  = 18 Hz), 28.2, 26.8 (d,  $J_{C-P}$  = 10 Hz), 25.2, 19.0, 17.7.

**<sup>31</sup>P-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 202 MHz) δ [ppm] 31.6.

### Cl<sub>2</sub>Ru=CHPh(IXylCl)PCy<sub>3</sub> 50i

*N,N'*-bis(2,6-dimethyl-4-chlorophenyl)imidazolium chloride (586 mg, 1.54 mmol, 1.5 eq); KO<sup>t</sup>Bu (172 mg, 1.54 mmol, 1.5 eq); dichloro-benzylidene-bis(tricyclohexylphosphine)-ruthenium (632 mg, 0.77 mmol, 1 eq).  $R_F$  = 0.41. Yield: 651 mg (95 %); pink solid.



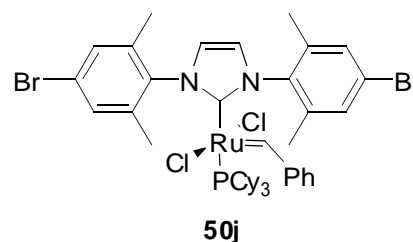
**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz) δ [ppm] 19.45 (s, 1H, RuCH), 8.9 (bs, 1H, ortho H benzylidene), 7.47 (t,  $J$  = 7.0 Hz, 1H, para H benzylidene), 7.24 (s, 2H, meta H aryl<sub>NHC</sub>), 7.20 (m, 3H, meta H benzylidene + ortho H benzylidene), 7.00 (s, 1H, NCHCHN), 6.97 (s, 1H, NCHCHN), 7.0 (bs, 1H, meta H aryl<sub>NHC</sub>), 6.1 (bs, 1H, meta H aryl<sub>NHC</sub>), 2.47 (s, 6H ArCH<sub>3</sub>), 2.23 (q, 3H, PCH), 2.2 (bs, 3H, ArCH<sub>3</sub>), 1.9 (bs, 3H, ArCH<sub>3</sub>), 1.56 (bs, 9H, Cy), 1.43 (bs, 6H, Cy), 0.8-1.1 (m, 15H, Cy).

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 126 MHz) δ [ppm] 294.3, 189.3 (d,  $J_{C-P}$  = 82 Hz), 150.5, 139.3, 136.5, 135.5, 135.2, 134.3, 133.4, 127.7, 127.6, 127.3, 126.9, 123.7, 123.3, 30.8 (d,  $J_{C-P}$  = 17 Hz), 28.3, 26.8, 26.7, 25.3, 18.7, 17.5.

**<sup>31</sup>P-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 202 MHz) δ [ppm] 32.0.

### Cl<sub>2</sub>Ru=CHPh(IXylBr)PCy<sub>3</sub> 50j

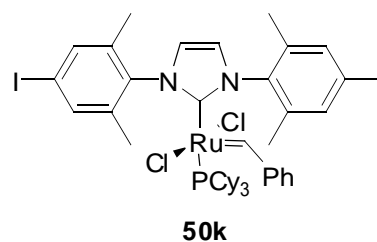
*N,N'*-bis(2,6-dimethyl-4-bromophenyl)imidazolium chloride (214 mg, 0.45 mmol, 1.5 eq); KO<sup>t</sup>Bu (51 mg, 0.45 mmol, 1.5 eq); dichloro-benzylidene-bis(tricyclohexylphosphine)-ruthenium (249 mg, 0.30 mmol, 1 eq).  $R_F$  = 0.38. Yield: 274 mg (92 %); pink solid.



- <sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz)  $\delta$  [ppm] 19.45 (s, 1H, RuCH), 8.9 (bs, 1H, ortho H benzyldiene), 7.48 (t,  $J = 7.3$  Hz, 1H, para H, benzyldiene), 7.40 (s, 2H, meta H aryl<sub>NHC</sub>), 7.22 (m, 3H, meta H benzyldiene + ortho H benzyldiene), 7.2 (bs, 1H, meta H aryl<sub>NHC</sub>), 6.99 (s, 1H, NCHCHN), 6.96 (s, 1H, NCHCHN), 6.2 (bs, 1H, meta H aryl<sub>NHC</sub>), 2.47 (bs, 6H, ArCH<sub>3</sub>), 2.23 (q, 3H, PCH), 1.7-2.1 (bs, 6H, ArCH<sub>3</sub>), 1.57 (bs, 9H, Cy), 1.43 (bs, 6H, Cy), 0.8-1.1 (m, 15H, Cy).
- <sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 126 MHz)  $\delta$  [ppm] 294.4, 189.3 (d,  $J_{C-P} = 82$  Hz), 150.5, 139.6, 137.7, 137.0, 135.8, 130.6, 129.8, 127.6, 127.4, 123.7, 123.3, 122.9, 122.0, 30.8 (d,  $J_{C-P} = 17.6$  Hz), 28.3, 26.8, 26.7, 25.3, 18.6, 17.4.
- <sup>31</sup>P-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 202 MHz)  $\delta$  [ppm] 32.0.

### Cl<sub>2</sub>Ru=CHPh(IXylI)PCy<sub>3</sub> 50k

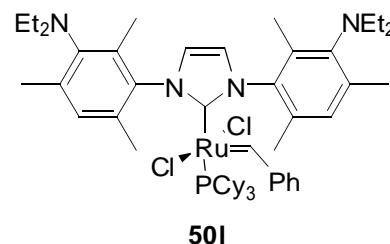
*N,N'*-bis(2,6-dimethyl-4-iodophenyl)imidazolium chloride (210 mg, 0.37 mmol, 1.5 eq); KO<sup>t</sup>Bu (42 mg, 0.37 mmol, 1.5 eq); dichloro-benzyldiene-bis(tricyclohexylphosphine)-ruthenium (204 mg, 0.25 mmol, 1 eq). Yield: 200 mg (75 %); pink solid.



- <sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz)  $\delta$  [ppm] 19.43 (s, 1H, RuCH), 8.9 (bs, 1H, ortho H benzyldiene), 7.60 (s, 2H, meta H aryl<sub>NHC</sub>), 7.50 (t, 1H, para H benzyldiene), 7.25 (bs, 4H, ortho H benzyldiene + meta H benzyldiene + meta H aryl<sub>NHC</sub>), 6.98 (m, 1H, NCHCHN), 6.95 (m, 1H, NCHCHN), 6.5 (bs, 1H, meta H aryl<sub>NHC</sub>), 2.5 (bs, 9H, ArCH<sub>3</sub>), 2.23 (q, 3H, PCH), 2.0 (bs, 3H, ArCH<sub>3</sub>), 1.57 (bs, 9H, Cy), 1.42 (bs, 6H, Cy), 0.9-1.1 (m, 15H, Cy).
- <sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 126 MHz)  $\delta$  [ppm] 294.4, 189.1 (d,  $J_{C-P} = 82$  Hz), 150.5, 139.6, 137.8, 136.6, 135.8, 127.6, 127.5, 123.6, 123.2, 95.6, 94.9, 30.7 (d,  $J_{P-C} = 17.6$  Hz), 28.3, 26.8, 26.7, 26.3, 26.1, 26.0, 25.9, 18.3, 17.2.
- <sup>31</sup>P-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 202 MHz)  $\delta$  [ppm] 31.9.

**Cl<sub>2</sub>Ru=CHPh(IMes-3-NEt<sub>2</sub>)PCy<sub>3</sub> 50I**

*N,N'*-bis(2,4,6-trimethyl-3-diethylaminophenyl)imidazolium chloride (362 mg, 0.75 mmol, 1.5 eq); KO<sup>t</sup>Bu (84 mg, 0.75 mmol, 1.5 eq); dichloro-benzylidene-bis(tricyclohexylphosphine)ruthenium (412 mg, 0.50 mmol, 1 eq). Yield: 386 mg (78 %); pink solid.



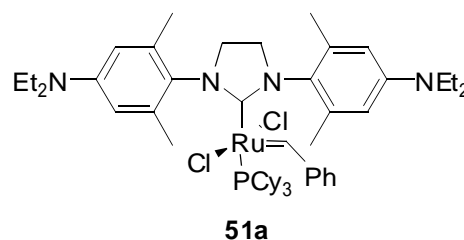
**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz) δ [ppm] (mixture of 2 isomers) 19.52 (s, RuCH, minor isomer), 19.35 (s, RuCH, major isomer), 8.9 (bs, ortho H benzylidene), 8.0 (bs, ortho H benzylidene), 7.34-7.40 (m, benzylidene), 7.09-7.15 (m, benzylidene), 7.01-7.03 (m, NCHCHN), 6.96-6.97 (m, NCHCHN), 6.92 (s, meta H aryl<sub>NHC</sub>), 5.9 (bs, meta H aryl<sub>NHC</sub>), 3.10-3.19 (m, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.04 (q, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.90 (q, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.55 (s, ArCH<sub>3</sub>), 2.49 (s, ArCH<sub>3</sub>), 2.35 (s, ArCH<sub>3</sub>), 2.28 (s, ArCH<sub>3</sub>), 2.1-2.2 (m, PCH), 2.02 (s, ArCH<sub>3</sub>), 1.95 (s, ArCH<sub>3</sub>), 1.2-1.8 (m, Cy), 0.9-1.2 (m, Cy + NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 126 MHz) δ [ppm] (mixture of 2 isomers) 151.2, 146.1, 138.2, 136.8, 132.0, 129.3, 128.8, 126.9, 123.7, 123.6, 123.4, 123.2, 46.8, 46.3, 30.7 (d, *J*<sub>P-C</sub> = 9 Hz), 28.3, 26.8, 26.7, 26.6, 25.3. RuCH and RuC<sub>NHC</sub> were not observed.

**<sup>31</sup>P-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 202 MHz) δ [ppm] 31.1 (major isomer), 28.9 (minor isomer).

**Cl<sub>2</sub>Ru=CHPh(SIXyINET<sub>2</sub>)PCy<sub>3</sub> 51a**

*N,N'*-bis(2,6-dimethyl-4-diethylaminophenyl)imidazolium chloride (808 mg, 1.77 mmol, 2 eq); KO<sup>t</sup>Bu (199 mg, 1.77 mmol, 2 eq); dichloro-benzylidene-bis(tricyclohexylphosphine)ruthenium (727 mg, 0.88 mmol, 1 eq). R<sub>F</sub> = 0.29. Yield: 660 mg (78 %); brown solid.



**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz) δ [ppm] 19.14 (s, 1H, RuCH), 9.1 (bs, 1H, ortho H benzylidene), 7.30 (t, *J* = 7.5 Hz, 1H, para H benzylidene), 7.1 (m, 3H, ortho + meta H benzylidene), 6.45 (s, 2H, meta H aryl<sub>NHC</sub>), 6.2 (bs, 1H, meta H aryl<sub>NHC</sub>),

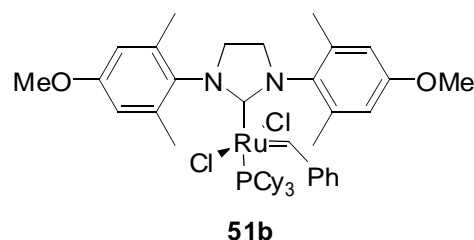
5.3 (bs, 1H, meta H aryl<sub>NHC</sub>), 3.9 (bs, 4H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N), 3.37 (q, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.12 (bs, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.4-2.7 (bs, 9H, ArCH<sub>3</sub>), 2.23 (m, 3H, PCH), 2.0 (bs, 3H, ArCH<sub>3</sub>), 1.3-1.6 (m, 15H, Cy), 1.22 (t, 6H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.11 (t, 6H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 0.9-1.1 (m, 15H, Cy).

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 126 MHz) δ [ppm] 292.7, 219.9 (d, *J*<sub>C-P</sub> = 78 Hz), 150.7, 146.6, 146.0, 139.1, 137.0, 127.4, 126.6, 215.0, 109.8, 108.8, 51.7, 50.6, 42.9, 42.8, 30.4 (d, *J*<sub>C-P</sub> = 16 Hz), 28.1, 26.8, 26.7, 25.9, 25.6, 25.4, 21.3, 19.7, 18.3, 11.9.

**<sup>31</sup>P-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 202 MHz) δ [ppm] 29.3.

### Cl<sub>2</sub>Ru=CHPh(SIXylOMe)PCy<sub>3</sub> 51b

*N,N'*-bis(2,6-dimethyl-4-methoxyphenyl)imidazolinium chloride (150 mg, 0.40 mmol, 2 eq); KO<sup>t</sup>Bu (45 mg, 0.40 mmol, 2 eq); dichloro-benzylidene-bis(tricyclohexylphosphine)-ruthenium (165 mg, 0.20 mmol, 1 eq). Yield: 99 mg (56 %); red solid.



**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz) δ [ppm] 19.15 (s, 1H, RuCH), 9.0 (bs, 1H, ortho H benzylidene), 7.35 (t, *J* = 8.0 Hz, 1H, para H benzylidene), 7.1 (bs, 3H, meta H benzylidene + ortho H benzylidene), 6.71 (s, 2H, meta H aryl<sub>NHC</sub>), 6.5 (bs, 1H, meta H aryl<sub>NHC</sub>), 5.5 (bs, 1H, meta H aryl<sub>NHC</sub>), 3.9-4.0 (bs, 4H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N), 3.80 (s, 3H, OMe), 3.51 (s, 3H, OMe), 2.4-2.8 (bs, 9H, ArCH<sub>3</sub>), 2.19 (q, 3H, PCH), 2.1 (bs, 3H, ArCH<sub>3</sub>), 1.3-1.6 (m, 15H, Cy), 0.8-1.0 (m, 15H, Cy).

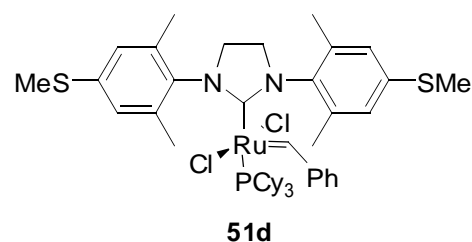
**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 126 MHz) δ [ppm] 293.1, 220.0 (d, *J*<sub>C-P</sub> = 77 Hz), 158.0, 157.4, 139.7, 137.4, 131.7, 131.2, 129.6, 128.6, 127.0, 125.1, 112.8, 111.2, 54.0, 53.6, 51.3, 50.4, 30.5 (d, *J*<sub>C-P</sub> = 16 Hz), 28.1, 26.8, 26.7, 25.2, 19.5, 18.0.

**<sup>31</sup>P-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 202 MHz) δ [ppm] 29.3.



**Cl<sub>2</sub>Ru=CHPh(SIXylSMe)PCy<sub>3</sub> 51d**

*N,N'*-bis(2,6-dimethyl-4-thiomethylphenyl)-imidazolinium chloride (163 mg, 0.40 mmol, 2 eq); KO<sup>t</sup>Bu (45 mg, 0.40 mmol, 2 eq); dichloro-benzylidene-bis(tricyclohexylphosphine)ruthenium (165 mg, 0.20 mmol, 1 eq). Yield: 111 mg (61 %); red solid.



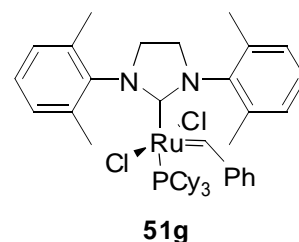
**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz) δ [ppm] 19.08 (s, 1H, RuCH), 8.94 (bs, 1H, ortho H benzylidene), 7.31 (t, *J* = 7.0 Hz, 1H, para H benzylidene), 7.09 (t, *J* = 7.0 Hz, 2H, meta H benzylidene), 7.0 (bs, 1H, ortho H benzylidene), 6.96 (s, 2H, meta aryl<sub>NHC</sub>), 6.75 (bs, 1H, meta aryl<sub>NHC</sub>), 5.75 (s, 1H, meta aryl<sub>NHC</sub>), 3.7-3.9 (m, 4H, NCHCHN), 2.56 (bs, 3H, ArCH<sub>3</sub>), 2.51 (bs, 3H, ArCH<sub>3</sub>), 2.41 (s, 3H, SMe), 2.18 (s, 3H, SMe), 2.12 (m, 3H, PCH), 2.11 (bs, 3H, ArCH<sub>3</sub>), 1.3-1.5 (m, 15H, Cy), 0.8-0.9 (m, 15H, Cy).

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 126 MHz) δ [ppm] 150.3, 138.2, 137.2, 135.6, 133.5, 127.1, 124.8, 124.0, 54.7, 51.2, 30.5 (d, *J*<sub>C-P</sub> = 17.6 Hz), 28.0, 26.8, 26.7, 25.3, 19.1, 17.8, 14.0, 13.7. Ru=CH and RuCH<sub>NHC</sub> were not observed.

**<sup>31</sup>P-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 202 MHz) δ [ppm] 29.6.

**Cl<sub>2</sub>Ru=CHPh(SIXyl)PCy<sub>3</sub> 51g**

*N,N'*-bis(2,6-dimethylphenyl)imidazolinium chloride (157 mg, 0.5 mmol, 2 eq); KO<sup>t</sup>Bu (56 mg, 0.5 mmol, 2 eq); dichloro-benzylidene-bis(tricyclohexylphosphine)ruthenium (205 mg, 0.25 mmol, 1 eq). *R*<sub>F</sub> = 0.31. Yield: 105 mg (51 %); red solid.



**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz) δ [ppm] 19.16 (s, 1H, RuCH), 9.0 (bs, 1H, ortho H benzylidene), 7.33 (t, *J* = 7.0 Hz, 1H, para H benzylidene), 7.22 (m, 3H, meta H benzylidene + aryl<sub>NHC</sub>), 7.08 (s, 2H, aryl<sub>NHC</sub>), 7.0 (bs, 2H, ortho H benzylidene), 6.58 (t, *J* = 7.5 Hz, 1H, para H aryl<sub>NHC</sub>), 6.1 (bs, 1H, meta H aryl<sub>NHC</sub>), 4.04 (m,

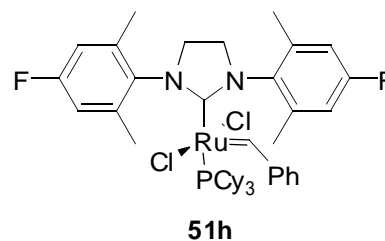
2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N), 3.90 (bs, 2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N), 2.7 (bs, 9H, ArCH<sub>3</sub>), 2.2 (bs, 3H, ArCH<sub>3</sub>), 2.16 (q, 3H, PCH), 1.49 (m, 9H, Cy), 1.34 (m, 6H, Cy), 1.01, (m, 9H, Cy), 0.7-0.9 (m, 6H, Cy).

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 126 MHz) δ [ppm] 293.9, 219.1 (d, *J*<sub>C-P</sub> = 77 Hz), 150.4, 138.3, 136.5, 136.2, 128.1, 127.9, 127.3, 127.1, 126.7, 51.0, 50.3, 30.5 (d, *J*<sub>C-P</sub> = 17.6 Hz), 30.5, 28.9, 28.0, 26.7, 25.4, 25.1, 19.6, 17.8.

**<sup>31</sup>P-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 202 MHz) δ [ppm] 29.0.

### Cl<sub>2</sub>Ru=CHPh(SIXyIF)PCy<sub>3</sub> 51h

*N,N'*-bis(2,6-dimethyl-4-fluorophenyl)imidazolinium chloride (256 mg, 0.73 mmol, 2 eq); KO<sup>t</sup>Bu (82 mg, 0.73 mmol, 2 eq); dichloro-benzylidene-bis(tricyclohexylphosphine)-ruthenium (300 mg, 0.365 mmol, 1 eq). R<sub>F</sub> = 0.21. Yield: 187 mg (60 %); pink solid.



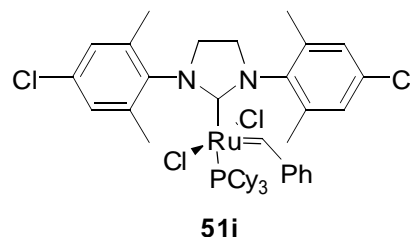
**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz) δ [ppm] 19.17 (s, 1H, RuCH), 9.00 (bs, 1H, ortho H benzylidene), 7.40 (t, *J* = 7.5 Hz, 1H, para H benzylidene), 7.14 (t, *J* = 7.5 Hz, 2H, meta H benzylidene), 7.05 (bs, 1H, ortho H benzylidene), 6.89 (d, *J*(H-F) = 8.5 Hz, 2H, meta H aryl<sub>NHC</sub>), 6.63 (bs, 1H, meta H aryl<sub>NHC</sub>), 5.67 (bs, 1H, meta H aryl<sub>NHC</sub>), 3.8-4.1 (m, 4H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N), 2.4-2.8 (m, 9H, ArCH<sub>3</sub>), 2.18 (q, 3H, PCH), 2.06 (bs, 3H, ArCH<sub>3</sub>), 1.5 (bs, 9H, Cy), 1.4 (bs, 6H, Cy), 1.0 (bs, 9H, Cy), 0.9 (bs, 6H, Cy).

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 126 MHz) δ [ppm] 293.5, 220.6 (d, *J*<sub>C-P</sub> = 77 Hz), 161.8 (d, *J*<sub>C-F</sub> = 79 Hz), 159.8 (d, *J*<sub>C-F</sub> = 79 Hz), 150.2, 140.9, 138.5, 133.4 (d, *J*<sub>C-F</sub> = 250 Hz), 127.6, 127.1, 114.5 (d, *J*<sub>C-F</sub> = 22 Hz), 113.7 (d, *J*<sub>C-F</sub> = 22 Hz), 51.1, 50.3, 30.6 (d, *J*<sub>C-P</sub> = 17 Hz), 28.1, 26.7 (d, *J*<sub>C-P</sub> = 12 Hz), 25.1, 19.4, 17.9.

**<sup>31</sup>P-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 202 MHz) δ [ppm] 29.3.

**Cl<sub>2</sub>Ru=CHPh(SIXylCl)PCy<sub>3</sub> 51i**

*N,N'*-bis(2,6-dimethyl-4-chlorophenyl)imidazolinium chloride (384 mg, 1.00 mmol, 2 eq); KO<sup>t</sup>Bu (112 mg, 1.00 mmol, 2 eq); dichloro-benzylidene-bis(tricyclohexylphosphine)ruthenium (412 mg, 0.50 mmol, 1 eq).  $R_F = 0.25$ . Yield: 307 mg (69 %); pink solid.



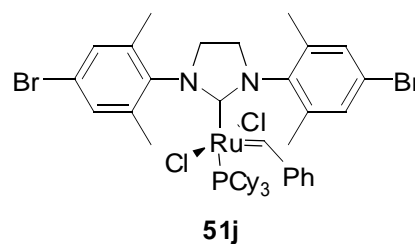
**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz)  $\delta$  [ppm] 19.08 (s, 1H, RuCH), 8.90 (bs, 1H, ortho H benzylidene), 7.37 (t,  $J = 7.5$  Hz, 1H, para H benzylidene), 7.11 (m, 4H, meta H benzylidene + meta H aryl<sub>NHC</sub>), 6.9 (m, 2H, ortho H benzylidene + meta H aryl<sub>NHC</sub>), 5.89 (bs, 1H, meta H aryl<sub>NHC</sub>), 3.7-3.9 (m, 4H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N), 2.52 (bs, 3H, ArCH<sub>3</sub>), 2.47 (bs, 6H, ArCH<sub>3</sub>), 2.12 (q, 3H, PCH), 2.0 (bs, 3H, ArCH<sub>3</sub>), 1.2-1.4 (m, 15H, Cy), 0.8-0.9 (m, 15H, Cy).

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 126 MHz)  $\delta$  [ppm] 293.6, 220.4 (d,  $J_{C-P} = 77$  Hz), 150.0, 140.1, 138.1, 136.9, 135.0, 133.5, 132.5, 130.8, 128.7, 128.0, 127.6, 127.1, 51.0, 50.9, 30.5 (d,  $J_{C-P} = 16.3$  Hz), 28.2, 28.0, 26.7, 26.6, 25.9, 25.3, 25.2, 19.1, 17.6.

**<sup>31</sup>P-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 202 MHz)  $\delta$  [ppm] 29.8.

**Cl<sub>2</sub>Ru=CHPh(SIXylBr)PCy<sub>3</sub> 51j**

*N,N'*-bis(2,6-dimethyl-4-bromophenyl)imidazolinium chloride (149 mg, 0.32 mmol, 2 eq); KO<sup>t</sup>Bu (35 mg, 0.32 mmol, 2 eq); dichloro-benzylidene-bis(tricyclohexylphosphine)ruthenium (130 mg, 0.16 mmol, 1 eq).  $R_F = 0.20$ . Yield: 126 mg (81 %); pink solid.



**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz)  $\delta$  [ppm] 19.14 (s, 1H, RuCH), 8.97 (s, 1H, ortho H benzylidene), 7.44 (t,  $J = 7.8$  Hz, 1H, para H benzylidene), 7.35 (s, 2H, meta H aryl<sub>NHC</sub>), 7.0-7.2 (bs, 4H, ortho H benzylidene + meta H benzylidene + meta H aryl<sub>NHC</sub>), 6.13 (bs, 1H, meta H aryl<sub>NHC</sub>), 3.7-4.1 (m, 4H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N), 2.78 (bs, 3H, ArCH<sub>3</sub>), 2.5-2.6 (m, 6H, ArCH<sub>3</sub>), 2.19 (q, 3H, PCH), 2.03 (bs, 3H, ArCH<sub>3</sub>), 1.2-

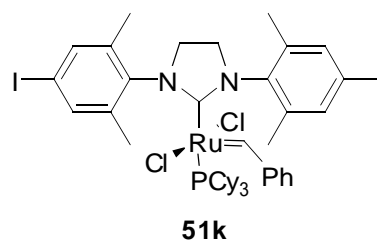
1.6 (m, 15H, Cy), 0.8-1.1 (m, 15H, Cy).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 126 MHz)  $\delta$  [ppm] 293.7, 220.4 (d,  $J_{\text{C-P}} = 77$  Hz), 150.1, 137.5, 135.6, 131.0, 130.2, 127.7, 127.3, 122.1, 121.2, 50.9, 50.2, 30.6 (d,  $J_{\text{C-P}} = 17$  Hz), 28.3, 26.8 (d,  $J_{\text{C-P}} = 10$  Hz), 25.3, 19.0, 17.7.

**$^{31}\text{P-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 202 MHz)  $\delta$  [ppm] 30.0.

### $\text{Cl}_2\text{Ru}=\text{CHPh}(\text{SIXylI})\text{PCy}_3$ **51k**

*N,N'*-bis(2,6-dimethyl-4-iodophenyl)imidazolinium chloride (296 mg, 0.52 mmol, 2 eq);  $\text{KO}^t\text{Bu}$  (59 mg, 0.52 mmol, 2 eq); dichloro-benzylidene-bis(tricyclohexylphosphine)ruthenium (215 mg, 0.26 mmol, 1 eq).  $R_F = 0.23$ . Yield: 137 mg (49 %); pink solid.



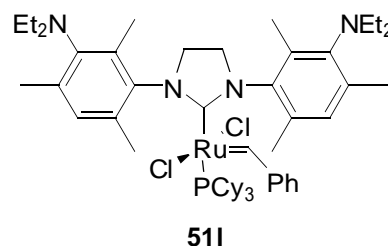
**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz)  $\delta$  [ppm] 19.14 (s, 1H, RuCH), 8.96 (bs, 1H, ortho H benzylidene), 7.55 (s, 2H, meta H aryl<sub>NHC</sub>), 7.46 (t,  $J = 7.3$  Hz, 1H, para H benzylidene), 7.1-7.4 (m, 3H, meta H benzylidene + ortho H benzylidene), 7.01 (bs, 1H, meta H aryl<sub>NHC</sub>), 6.35 (bs, 1H, meta H aryl<sub>NHC</sub>), 3.7-4.1 (bs, 4H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ), 2.74 (bs, 3H,  $\text{ArCH}_3$ ), 2.4-2.6 (m, 6H,  $\text{ArCH}_3$ ), 2.19 (m, 3H, PCH), 2.01 (bs, 3H,  $\text{ArCH}_3$ ), 1.2-1.6 (m, 15H, Cy), 0.8-1.1 (m, 15H, Cy).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 126 MHz)  $\delta$  [ppm] 294.8, 221.3 (d,  $J_{\text{C-P}} = 77$  Hz), 151.1, 141.8, 139.6, 139.4, 138.1, 137.5, 137.1, 128.7, 128.5, 96.0, 95.2, 31.7 (d,  $J_{\text{C-P}} = 17$  Hz), 29.4, 29.1, 27.8 (d,  $J_{\text{C-P}} = 8$  Hz), 26.5, 19.9, 18.6.

**$^{31}\text{P-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 202 MHz)  $\delta$  [ppm] 29.9.

### $\text{Cl}_2\text{Ru}=\text{CHPh}(\text{SIMes-3-NEt}_2)\text{PCy}_3$ **51l**

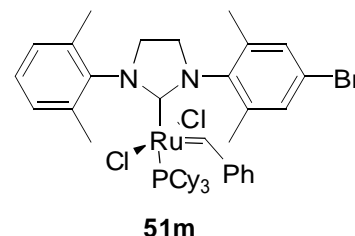
*N,N'*-bis(2,4,6-trimethyl-3-diethylaminophenyl)imidazolinium chloride (484 mg, 1.00 mmol, 2 eq);  $\text{KO}^t\text{Bu}$  (112 mg, 1.00 mmol, 2 eq); dichloro-benzylidene-bis(tricyclohexylphosphine)ruthenium (423 mg, 0.50 mmol, 1 eq). Yield: 417 mg (84 %); pink solid.



- <sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz) δ [ppm] (mixture of 2 isomers) 19.2 (s, RuCH, minor isomer), 19.06 (s, RuCH, major isomer), 9.0 (bs, ortho H benzylidene), 7.30-7.36 (m, benzylidene), 7.06-7.11 (m, benzylidene), 7.00 (s, meta H aryl<sub>NHC</sub>), 6.97 (s, meta H aryl<sub>NHC</sub>), 6.3 (bs, meta H aryl<sub>NHC</sub>), 5.9 (bs, 1H, meta H aryl<sub>NHC</sub>), 3.7-4.4 (m, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N), 3.08-3.16 (m, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.00 (q, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.88 (q, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.73 (s, ArCH<sub>3</sub>), 2.66 (s, ArCH<sub>3</sub>), 2.56 (s, ArCH<sub>3</sub>), 2.47 (s, ArCH<sub>3</sub>), 2.30 (s, ArCH<sub>3</sub>), 2.03-2.18 (m, PCH), 1.93 (s, ArCH<sub>3</sub>), 1.90 (s, ArCH<sub>3</sub>), 1.2-1.5 (m, Cy), 0.8-1.1 (m, Cy + NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).
- <sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 126 MHz) δ [ppm] (mixture of 2 isomers) 150.7, 150.6, 146.8, 146.5, 139.3, 137.5, 137.4, 137.3, 136.5, 136.4, 135.4, 135.3, 133.5, 133.0, 132.5, 129.8, 129.7, 129.2, 126.8, 50.2, 46.7, 46.6, 46.2, 30.2 (d, *J*<sub>C-P</sub> = 13 Hz), 28.1, 27.9, 26.8, 26.7, 26.0, 25.9, 25.4, 14.1.
- <sup>31</sup>P-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 202 MHz) δ [ppm] 29.0 (major isomer), 27.2 (minor isomer).

### Cl<sub>2</sub>Ru=CHPh(SIXylH/Br)PCy<sub>3</sub> 51m

*N*-(2,6-dimethylphenyl)-*N'*-(2,6-dimethyl-4-bromophenyl)-imidazolinium chloride (310 mg, 0.787 mmol, 2 eq); KO<sup>t</sup>Bu (88 mg, 0.787 mmol, 2 eq); dichloro-benzylidene-bis(tricyclohexylphosphine)ruthenium (324 mg, 0.394 mmol, 1 eq). *R*<sub>F</sub> = 0.29. Yield: 255 mg (72 %); pink solid.



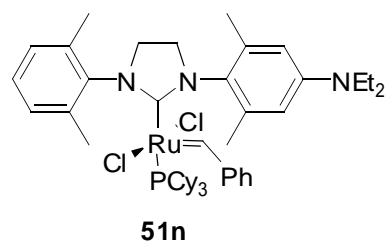
- <sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz) δ [ppm] (mixture of 2 isomers) 19.20 (s, RuCH, major isomer), 19.12 (s, RuCH, minor isomer), 9.01 (bs, ortho H benzylidene), 7.44 (t, *J* = 7.5 Hz, para H benzylidene), 7.35 (s, meta H aryl<sub>NHC(Br)</sub>, minor isomer), 7.33 (t, *J* = 7.5 Hz, meta H benzylidene), 7.15-7.25 (m, ortho H benzylidene + meta H aryl<sub>NHC</sub>, minor isomer), 7.08 (bs, meta H aryl<sub>NHC</sub>), 6.58 (t, 8.2 Hz, para H aryl<sub>NHC</sub>, major isomer), 6.13 (bs, meta H aryl<sub>NHC</sub>), 3.7-4.1 (m, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N), 2.5-2.9 (m, ArCH<sub>3</sub>), 2.18 (q, 3H, PCH), 2.06 (bs, 3H, ArCH<sub>3</sub>), 1.2-1.6 (bs, Cy), 0.7-1.1 (bs, Cy).
- <sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 126 MHz) δ [ppm] 293.4, 219.7 (d, *J*<sub>C-P</sub> = 77 Hz), 150.3, 150.1, 138.2,

137.6, 136.3, 130.9, 130.1, 128.3, 128.0, 127.5, 127.4, 127.3, 127.2, 122.0, 121.1, 51.0, 50.3, 50.1, 30.6 (d,  $J_{C-P} = 17$  Hz), 30.5 (d,  $J_{C-P} = 17$  Hz), 28.1, 26.8, 26.7, 19.1, 19.1, 17.8.

**$^{31}\text{P}$ -NMR** ( $\text{CDCl}_3$ , 202 MHz)  $\delta$  [ppm] 29.6 (major isomer), 29.2 (minor isomer).

### $\text{Cl}_2\text{Ru}=\text{CHPh}(\text{SIXyIH}/\text{NEt}_2)\text{PCy}_3$ **51n**

*N*-(2,6-dimethylphenyl)-*N'*-(2,6-dimethyl-4-diethylamino-phenyl)-imidazolinium chloride (386 mg, 1.00 mmol, 2 eq);  $\text{KO}^t\text{Bu}$  (112 mg, 1.00 mmol, 2 eq); dichloro-benzylidene-bis(tricyclohexylphosphine)ruthenium (412 mg, 0.50 mmol, 1 eq).  $R_F = 0.29$ . Yield: 421 mg (94 %); brown solid.



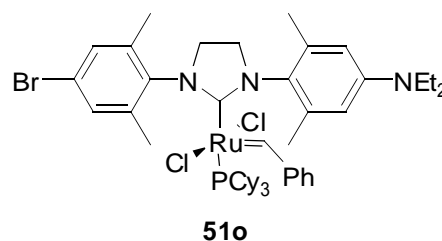
**$^1\text{H}$ -NMR** ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz)  $\delta$  [ppm] (mixture of 2 isomers) 19.19 (s,  $\text{RuCH}$ , minor isomer), 19.11 (s,  $\text{RuCH}$ , major isomer), 9.00 (bs, ortho H benzylidene), 7.27-7.33 (m, para H benzylidene + para H  $\text{aryl}_{\text{NHC(H)}}$ ), 7.18-7.23 (m, meta H benzylidene), 7.06 (bs, ortho H benzylidene + meta H  $\text{aryl}_{\text{NHC(H)}}$ ), ca. 6.9 (bs, meta H  $\text{aryl}_{\text{NHC}}$ ), 6.55 (t,  $J = 7.3$  Hz, para H  $\text{aryl}_{\text{NHC}}$ ), 6.44 (s, meta H  $\text{aryl}_{\text{NHC(NEt}_2\text{)}}$ ), ca. 6.2 (bs, meta H  $\text{aryl}_{\text{NHC}}$ ), 5.33 (bs, meta H  $\text{aryl}_{\text{NHC}}$ ), 3.7-4.1 (m,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ), 3.36 (q,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 3.11 (q,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 2.65 (bs,  $\text{ArCH}_3$ ), ca. 2.5 (bs,  $\text{ArCH}_3$ ), 2.18 (m,  $\text{PCH}$ ), ca 2.1 (bs,  $\text{ArCH}_3$ ), 1.49 (bs, Cy), 1.37 (bs, Cy), 1.20 (t,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.09 (t,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 0.8-1.1 (m, Cy).

**$^{13}\text{C}$ -NMR** ( $\text{CDCl}_3$ , 126 MHz)  $\delta$  [ppm] 220.2 (d,  $J_{C-P} = 79$  Hz), 218.9 (d,  $J_{C-P} = 79$  Hz), 150.6, 146.7, 146.2, 138.6, 136.8, 128.0, 127.9, 127.2, 127.2, 126.9, 126.9, 126.7, 109.9, 51.8, 50.9, 50.8, 50.2, 42.9, 42.8, 30.6 (d,  $J_{C-P} = 16$  Hz), 30.5 (d,  $J_{C-P} = 16$  Hz), 28.1, 28.8, 28.7, 25.4, 24.2, 19.7, 19.1, 18.3, 13.1, 11.9.

**$^{31}\text{P}$ -NMR** ( $\text{CDCl}_3$ , 202 MHz)  $\delta$  [ppm] 28.5 (minor isomer), 27.8 (major isomer).

**Cl<sub>2</sub>Ru=CHPh(SIXylBr/NEt<sub>2</sub>)PCy<sub>3</sub> 51o**

*N*-(2,6-dimethyl-4-bromophenyl)-*N'*-(2,6-dimethyl-4-diethylaminophenyl)-imidazolinium chloride (218 mg, 0.47 mmol, 2 eq); KO<sup>t</sup>Bu (53 mg, 0.47 mmol, 2 eq); dichloro-benzylidene-bis(tricyclohexylphosphine)-ruthenium (193 mg, 0.23 mmol, 1 eq). R<sub>F</sub> = 0.30. Yield: 163 mg (72 %); brown solid.



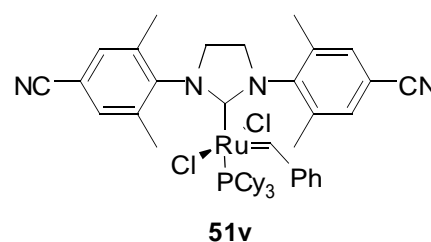
**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz) δ [ppm] (mixture of 2 isomers) 19.14 (s, RuCH, major isomer), 18.98 (s, RuCH, minor isomer), 9.01 (bs, ortho H benzylidene), 7.43 (t, *J* = 7.5 Hz, para H benzylidene), 7.34 (s, arom., minor isomer), 7.19 (t, *J* = 7.5 Hz, meta H benzylidene), 7.07 (bs, ortho H benzylidene + meta H aryl<sup>NHC</sup>), 6.43 (s, meta H aryl<sup>NHC</sup>(NEt<sub>2</sub>), major isomer), 6.58 (t, 8.2 Hz, para H aryl<sup>NHC</sup>, major isomer), 6.13 (bs, meta H aryl<sup>NHC</sup>), 3.7-4.1 (m, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N), 3.35 (q, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.11 (q, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.4-2.8 (m, ArCH<sub>3</sub>), 2.1-2.3 (m, PCH), 2.06 (bs, ArCH<sub>3</sub>), 1.3-1.6 (bs, Cy), 1.20 (t, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.09 (t, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 0.88 (t, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 0.8-1.1 (bs, Cy).

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 126 MHz) δ [ppm] 292.6, 220.6 (d, *J*<sub>C-P</sub> = 77 Hz), 219.4 (d, *J*<sub>C-P</sub> = 77 Hz), 150.5, 150.3, 146.8, 146.2, 137.9, 136.1, 130.9, 130.4, 127.3, 127.2, 127.0, 124.5, 121.8, 120.9, 109.9, 51.9, 50.8, 50.0, 42.9, 42.8, 30.5 (d, *J*<sub>C-P</sub> = 15 Hz), 30.2 (d, *J*<sub>C-P</sub> = 11 Hz), 28.2, 26.8, 26.7, 26.0, 25.6, 25.4, 25.3, 19.7, 19.1, 11.9.

**<sup>31</sup>P-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 202 MHz) δ [ppm] 29.8 (major isomer), 28.6 (minor isomer).

**Cl<sub>2</sub>Ru=CHPh(SIXylCN)PCy<sub>3</sub> 51v**

*N,N'*-bis(2,6-dimethyl-4-cyanophenyl)imidazolinium chloride (146 mg, 0.40 mmol, 2 eq); KO<sup>t</sup>Bu (45 mg, 0.40 mmol, 2 eq); dichloro-benzylidene-bis(tricyclohexylphosphine)ruthenium (165 mg, 0.20 mmol, 1 eq). Yield: 145 mg (83 %); pink solid.



**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz) δ [ppm] 19.08 (s, 1H, RuCH), 8.86 (bs, 1H, ortho H

benzylidene), 7.40-7.47 (m, 3H, para H benzylidene + meta H aryl<sub>NHC</sub>), 7.1 (bs, 3H, ortho H benzylidene + meta H benzylidene), 7.0 (bs, 1H, meta H aryl<sub>NHC</sub>), 6.3 (bs, 1H, meta H aryl<sub>NHC</sub>), 3.78-4.15 (m, 4H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N), 2.78 (bs, 3H, ArCH<sub>3</sub>), 2.64 (bs, 3H, ArCH<sub>3</sub>), 2.61 (bs, 3H, ArCH<sub>3</sub>), 2.11 (q, 3H, PCH), 2.0 (bs, 3H, ArCH<sub>3</sub>), 1.1-1.6 (m, 15H, Cy), 0.6-1.1 (m, 15H, Cy).

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 126 MHz) δ [ppm] 220.8, 149.9, 142.0, 140.4, 140.2, 131.7, 130.8, 128.3, 127.3, 117.3, 117.2, 112.3, 111.4, 50.8, 50.07, 30.7 (d, *J*<sub>C-P</sub> = 17.6 Hz), 28.7, 28.0, 26.7, 25.9, 25.4, 19.1, 17.7.

**<sup>31</sup>P-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 202 MHz) δ [ppm] 30.0.

---

#### 5.4.2 Hoveyda type Catalysts

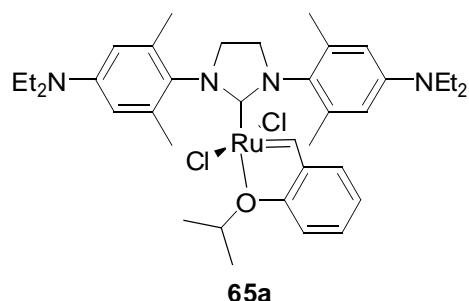
---

##### General procedure for the synthesis of Hoveyda type catalysts

The corresponding *Grubbs 2<sup>nd</sup> generation* type catalyst (1 eq) was placed in a *Schlenk* tube under an atmosphere of Ar and dissolved in dry and degassed CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (10 mL/mmol). CuCl (2 eq) and isopropoxystyrene (2 eq) were added and the mixture was stirred for 30 min at 40 °C. The volatiles were removed *in vacuo* and the residue was purified by column chromatography (silica gel, cyclohexane / ethylacetate 4:1). The *Hoveyda* type catalysts were obtained as green solids.

##### Cl<sub>2</sub>Ru=CH(2-O<sup>i</sup>PrPh)(SIXyINEt<sub>2</sub>) **65a**

**51a** (99 mg, 0.103 mmol, 1 eq); CuCl (20 mg, 0.206 mmol, 2 eq); isopropoxystyrene **64** (34 μL, 0.206 mmol; 2 eq). *R*<sub>F</sub> = 0.19. Yield: 55 mg (73 %).



**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ [ppm] 16.71 (s, 1H, Ru=CH), 7.46 (t, *J* = 7 Hz, 1H, benzylidene H), 6.97 (d, *J* = 7 Hz, 1H, benzylidene H), 6.81 (t, *J* = 7 Hz, 1H,

---

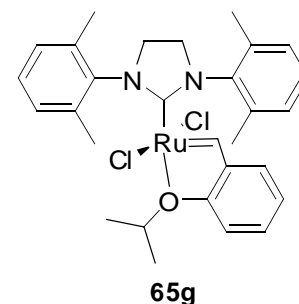


benzylidene H), 6.75 (d,  $J = 7$  Hz, 1H, benzylidene H), 6.43 (s, 4H, aryl<sub>NHC</sub>), 4.79 (m, 1H, OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 4.04 (s, 4H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N), 3.35 (bs, 8H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.5-2.2 (bs, 12H, ArCH<sub>3</sub>), 1.2-1.1 (m, 18H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> + OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  [ppm] 296.2, 210.2, 151.2, 147.0, 144.7, 128.2, 121.5, 121.3, 112.1, 110.4, 74.2, 43.7, 20.2, 17.8, 11.6.

### Cl<sub>2</sub>Ru=CH(2-O<sup>*i*</sup>PrPh)(SIXyl) **65g**

**51g** (103 mg, 0.125 mmol, 1 eq); CuCl (25 mg, 0.250 mmol, 2 eq); isopropoxystyrene **64** (41  $\mu$ L, 0.250 mmol; 2 eq). Yield: 66 mg (88 %).

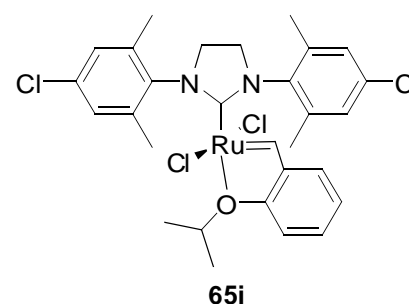


**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz)  $\delta$  [ppm] 16.38 (s, 1H, RuCH), 7.47 (dt,  $J = 7.7$  Hz,  $J = 1.7$  Hz, 1H, benzylidene H), 7.35 (t,  $J = 7.3$  Hz, 2H, para H aryl<sub>NHC</sub>), 7.25 (d,  $J = 7.7$  Hz, 4H, meta H aryl<sub>NHC</sub>), 6.94 (dd,  $J = 7.6$  Hz,  $J = 1.2$  Hz, 1H, benzylidene H), 6.84 (t,  $J = 7.6$  Hz, 1H, benzylidene H), 6.78 (d,  $J = 8.5$  Hz, 1H, benzylidene H), 4.89 (sep,  $J = 6.2$  Hz, 1H, OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 4.21 (s, 4H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N), 2.53 (s, 12H, ArCH<sub>3</sub>), 1.27 (d,  $J = 6.2$  Hz, 6H, OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 126 MHz)  $\delta$  [ppm] 210.7, 144.2, 128.6, 128.0, 127.7, 121.9, 121.2, 111.9, 74.0, 50.4, 20.2, 18.9. Ru=CH was not observed.

### Cl<sub>2</sub>Ru=CH(2-O<sup>*i*</sup>PrPh)(SIXylCl) **65i**

**51i** (86 mg, 0.096 mmol, 1 eq); CuCl (20 mg, 0.192 mmol, 2 eq); isopropoxystyrene **64** (32  $\mu$ L, 0.192 mmol; 2 eq). Yield: 54 mg (84 %).



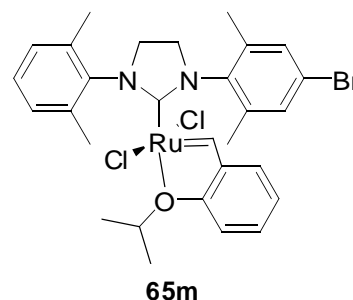
**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz)  $\delta$  [ppm] 16.44 (s, 1H, RuCH), 7.51 (dt,  $J = 7.7$  Hz,  $J = 1.7$  Hz, 1H, benzylidene H), 7.25 (s, 4H, meta H aryl<sub>NHC</sub>), 7.01 (dd,  $J = 7.7$  Hz,  $J = 1.7$  Hz, 1H, benzylidene H), 6.90 (t,  $J = 7.7$  Hz, 1H, benzylidene H), 6.82 (d,  $J =$

8.4 Hz, 1H, benzyldiene H), 4.94 (sep,  $J = 6.0$  Hz, 1H,  $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 4.16 (s, 4H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ), 2.49 (s, 12H,  $\text{ArCH}_3$ ), 1.31 (d,  $J = 6.0$  Hz, 6H,  $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$ ).

**$^{13}\text{C}$ -NMR** ( $\text{CDCl}_3$ , 126 MHz)  $\delta$  [ppm] 212.0, 151.4, 144.2, 140.3, 133.6, 129.0, 127.6, 122.0, 121.5, 112.0, 74.3, 50.4, 20.1, 18.5.  $\text{Ru}=\text{CH}$  was not observed.

### $\text{Cl}_2\text{Ru}=\text{CH}(2\text{-O}^i\text{PrPh})(\text{SIXylH/Br})$ **65m**

**51m** (133 mg, 0.148 mmol, 1 eq);  $\text{CuCl}$  (29 mg, 0.296 mmol, 2 eq); isopropoxystyrene **64** (49  $\mu\text{L}$ , 0.296 mmol; 2 eq).  $R_F = 0.30$ . Yield: 91 mg (91 %).

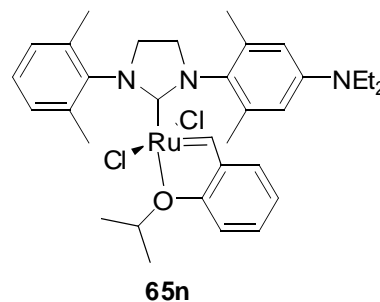


**$^1\text{H}$ -NMR** ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz)  $\delta$  [ppm] 16.42 (s,  $\text{RuCH}$ ), 7.48 (t,  $J = 7.6$  Hz, 1H, benzyldiene H), 7.41 (s, 2H, meta H  $\text{aryl}_{\text{NHC}}$ ), 7.37 (m, 1H, para H  $\text{aryl}_{\text{NHC}}$ ), 7.24 (m, 2H, meta H  $\text{aryl}_{\text{NHC}}$ ), 6.96 (d, 1H, benzyldiene H), 6.86 (t, 1H, benzyldiene H), 6.80 (d, 1H, benzyldiene H), 4.92 (m, 1H,  $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 4.18 (s, 4H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ), 2.54 (s, 6H,  $\text{ArCH}_3$ ), 2.47 (s, 6H,  $\text{ArCH}_3$ ), 1.30 (d,  $J = 4.5$  Hz, 6H,  $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$ )

**$^{13}\text{C}$ -NMR** ( $\text{CDCl}_3$ , 126 MHz)  $\delta$  [ppm] 295.4, 211.3, 151.4, 144.2, 138.0, 130.5, 128.8, 128.0, 127.9, 121.9, 121.3, 111.9, 74.2, 50.7, 50.0, 20.1, 18.8, 18.0.

### $\text{Cl}_2\text{Ru}=\text{CH}(2\text{-O}^i\text{PrPh})(\text{SIXylH/NEt}_2)$ **65n**

**51n** (100 mg, 0.112 mmol, 1 eq);  $\text{CuCl}$  (22 mg, 0.224 mmol, 2 eq); isopropoxystyrene **64** (37  $\mu\text{L}$ , 0.224 mmol; 2 eq).  $R_F = 0.40$ . Yield: 59 mg (78 %).



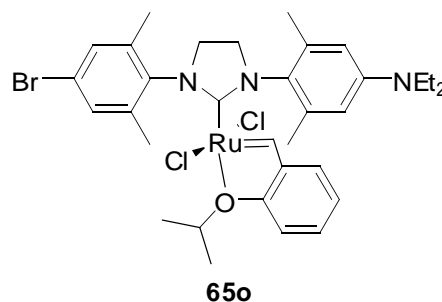
**$^1\text{H}$ -NMR** ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz)  $\delta$  [ppm] 16.62 (s, 1H,  $\text{RuCH}$ ), 7.46 (dt,  $J = 7.8$  Hz,  $J = 1.7$  Hz, 1H, benzyldiene H), 7.34 (bs, 1H, para H  $\text{aryl}_{\text{NHC}}$ ), 7.24 (d,  $J = 7.5$  Hz, 2H, meta H  $\text{aryl}_{\text{NHC}}$ ), 6.97 (d,  $J = 7.3$  Hz, 1H, benzyldiene H), 6.83 (t,  $J = 7.3$  Hz, 1H, benzyldiene H), 6.78 (d,  $J = 8.2$  Hz, 1H, benzyldiene H), 6.51 (s, 2H, meta H  $\text{aryl}_{\text{NHC}}$ ), 4.89 (sep,  $J = 6.1$  Hz, 1H,  $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 4.17 (s, 4H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ), 3.41

(q,  $J = 6.8$  Hz, 4H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 2.49 (bs, 12H,  $\text{ArCH}_3$ ), 1.28 (d,  $J = 6.2$  Hz, 6H,  $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.21 (t,  $J = 6.8$  Hz, 6H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 126 MHz)  $\delta$  [ppm] 296.5, 210.7, 151.2, 144.4, 128.4, 127.8, 121.8, 121.2, 111.8, 110.0, 73.9, ca. 50 (bs), 43.4, 20.2, ca. 19 (bs), 11.7.

#### $\text{Cl}_2\text{Ru}=\text{CH}(\text{2-O}^i\text{PrPh})(\text{SIXylBr/NEt}_2)$ **65o**

**51o** (117 mg, 0.12 mmol, 1 eq);  $\text{CuCl}$  (24 mg, 0.24 mmol, 2 eq); isopropoxystyrene **64** (40  $\mu\text{L}$ , 0.24 mmol; 2 eq).  $R_F = 0.38$ . Yield: 90 mg (100 %).



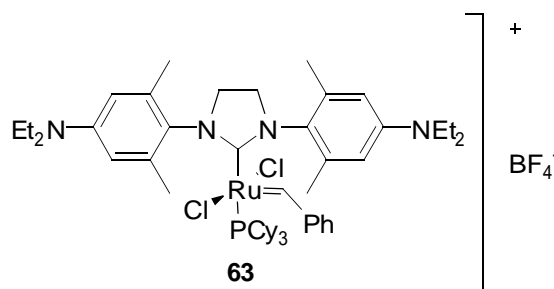
$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz)  $\delta$  [ppm] 16.65 (s, 1H,  $\text{RuCH}$ ), 7.48 (t,  $J = 7.8$  Hz, 1H, benzyldiene H), 7.40 (s, 2H, meta H  $\text{aryl}_{\text{NHC}}$ ), 7.01 (d,  $J = 7.3$  Hz, 1H, benzyldiene H), 6.86 (t,  $J = 7.3$  Hz, 1H, benzyldiene H), 6.80 (d,  $J = 7.8$  Hz, 1H, benzyldiene H), 6.50 (s, 2H, meta H  $\text{aryl}_{\text{NHC}}$ ), 4.91 (sep,  $J = 5.8$  Hz, 1H,  $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 4.09-4.20 (m, 4H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ), 3.42 (q,  $J = 6.8$  Hz, 4H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 2.51 (bs, 6H,  $\text{ArCH}_3$ ), 2.41 (bs, 6H,  $\text{ArCH}_3$ ), 1.30 (d,  $J = 5.8$  Hz, 6H,  $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.22 (t,  $J = 6.8$  Hz, 6H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 126 MHz)  $\delta$  [ppm] 299.7, 211.3, 151.3, 146.8, 144.4, 130.4, 128.6, 121.9, 121.3, 111.9, 110.1, 74.0, 50.0 (bs), 43.4, 20.1, 19.0 (bs), 11.7.

### 5.4.3 Ruthenium-(III)-Complex **63**

#### $[\text{Cl}_2\text{Ru}=\text{CHPh}(\text{SIXylNEt}_2)\text{PCy}_3]^+\text{BF}_4^-$ **63**

**51a** (72 mg, 76  $\mu\text{mol}$ , 1 eq) and ferroceniumtetrafluoroborate (21 mg, 76  $\mu\text{mol}$ , 1 eq) were placed in *Schlenk* tube under an atmosphere of Ar and dry and degassed  $\text{CH}_2\text{CH}_2$  (5 mL) was added. The mixture was



stirred for 2 h at room temperature. The volatiles were removed *in vacuo* and the residue was suspended toluene (5 mL each) and vigorously stirred for 20 min. The red solid was filtered off and washed with pentane (3 times 5 mL). Yield: 71 mg (89 %).

---

## 5.5 Performance of Olefin Metathesis Reactions

---

---

### 5.5.1 RCM

---

#### General procedure for the RCM of diallyldiethylmalonate **53**

Catalyst (10  $\mu\text{mol}$ ) was placed in a *Schlenk* tube under an atmosphere of Ar and dissolved in dry and degassed  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (10 mL). The mixture was heated to 30  $^\circ\text{C}$ , at this point diallyldiethylmalonate **53** (242  $\mu\text{L}$ , 1 mmol) was added. Aliquots (100  $\mu\text{L}$ ) were taken after 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55 and 60 min and directly added to ethylvinylether (200  $\mu\text{L}$ ). The samples were analyzed via GC.

#### General procedure for the RCM of diallyltosylamide **55**

Catalyst (10  $\mu\text{mol}$ ) was placed in a *Schlenk* tube under an atmosphere of Ar and dissolved in dry and degassed  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (10 mL). The mixture was cooled to 0  $^\circ\text{C}$  using an ice/water bath, at this point diallyltosylamide **55** (  $\mu\text{L}$ , 1 mmol) was added. Aliquots (100  $\mu\text{L}$ ) were taken after 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120, 135, 150, 165 and 180 min and directly added to ethylvinylether (200  $\mu\text{L}$ ). The samples were analyzed via GC.

#### General procedure for the RCM of bis(2-methylallyl)diethylmalonate **57**

Catalyst (10  $\mu\text{mol}$ , 5 mol%) was placed in a *Schlenk* tube under an atmosphere of Ar and

---

dissolved in dry and degassed  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (2 mL). Bis(2-methylallyl)diethylmalonate **57** (54  $\mu\text{L}$ , 0.2 mmol) was added and the reaction mixture was stirred for 4 d at 30 °C. The solvent was evaporated and the product formation was determined from  $^1\text{H}$ -NMR-spectra.

---

### 5.5.2 CM

---

#### General procedure for the CM of hexenylacetate **59** and methylacrylate **60**

Hexenylacetate **59** (129  $\mu\text{L}$ , 0.8 mmol) and methylacrylate **60** (72  $\mu\text{L}$ , 0.8 mmol) were placed in a *Schlenk* tube under an atmosphere of Ar and dissolved in dry and degassed  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1 mL). The mixture was heated to 35 °C. A solution of the catalyst (20  $\mu\text{mol}$ , 2.5 mol%) in dry and degassed  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1 mL) was added. Aliquots (20  $\mu\text{L}$ ) were taken after 2, 5, 10, 15, 20, 40, 60 and 120 min and directly added to ethylvinylether (200  $\mu\text{L}$ ). The samples were analyzed via GC.

---

### 5.5.3 ROMP

---

#### General procedure for the ROMP of norbornene **66**

Norbornene **66** (94 mg, 1 mmol) was placed in a *Schlenk* tube under an atmosphere of Ar and dissolved in dry and degassed  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3 mL). Catalyst (10  $\mu\text{mol}$ , 1 mol%) was added and the reaction mixture was stirred at room temperature for 3 h. Subsequently, the mixture was diluted with  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (10 mL) and added drop wise to vigorously stirred methanol (100 mL). The polymer was filtered off and dried *in vacuo*. The *E/Z*-ratio was determined from  $^1\text{H}$ -NMR-spectra by integration of the signals at  $\delta$  5.19 (C=CH, *Z*) and  $\delta$  5.34 (C=CH, *E*).<sup>90</sup>

---

---

## 5.6 Oxidation and Reduction of 51n

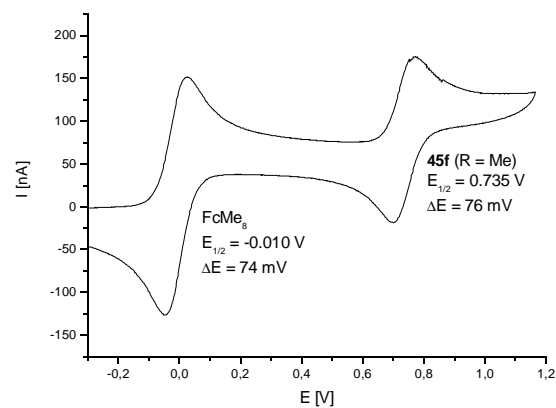
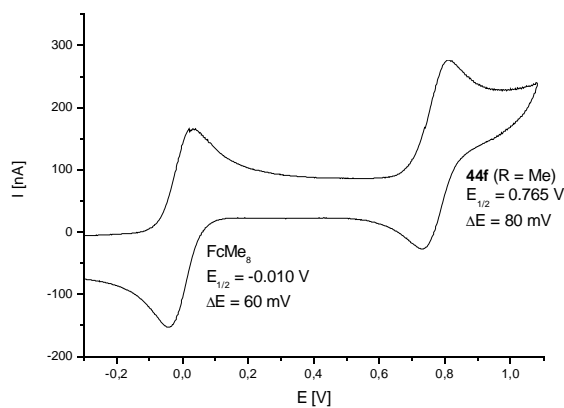
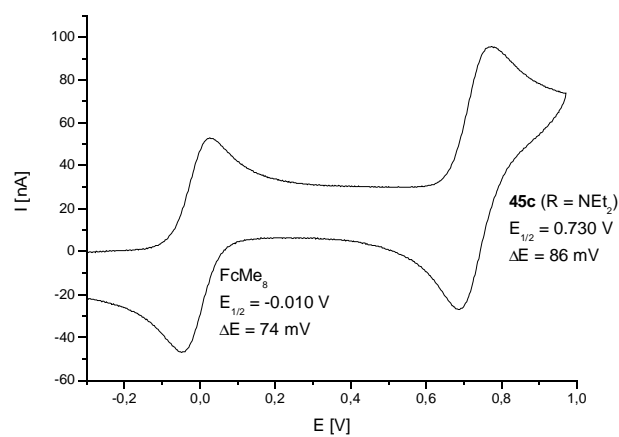
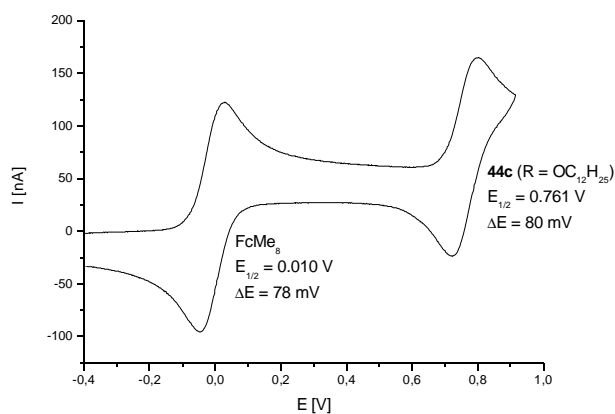
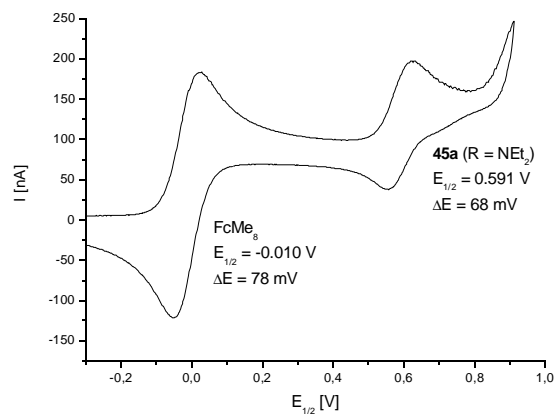
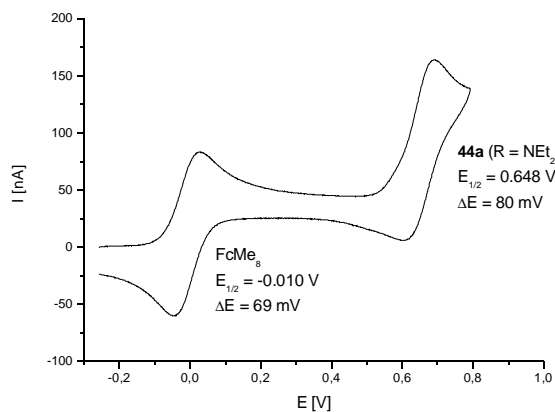
---

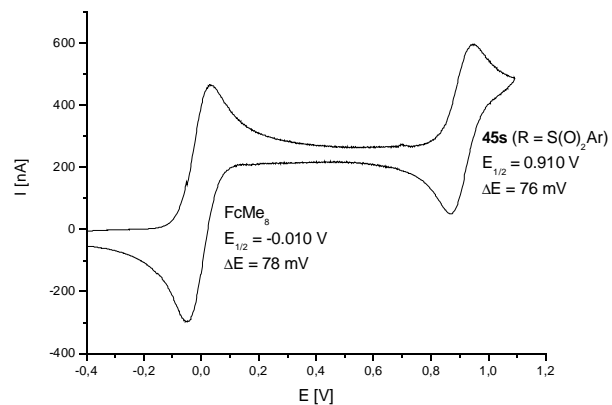
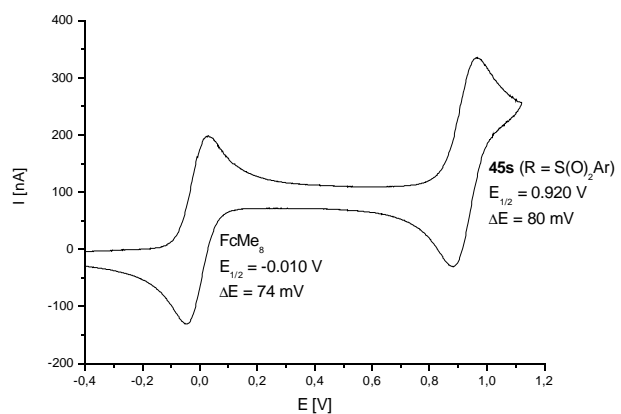
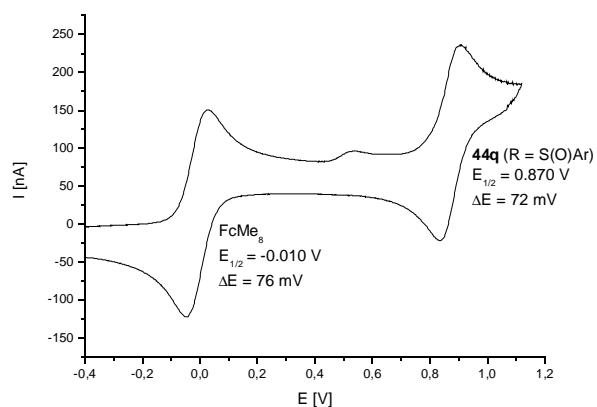
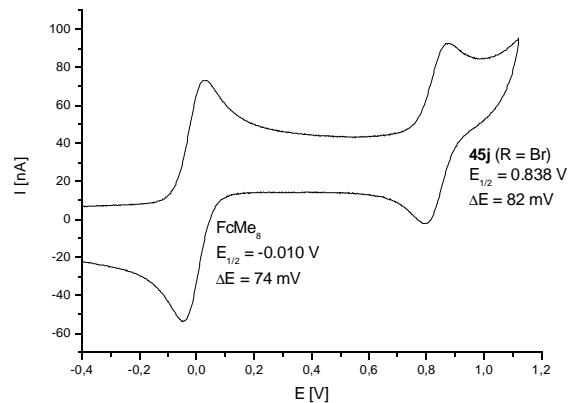
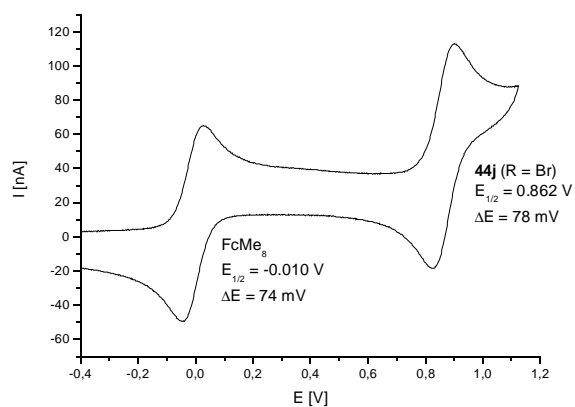
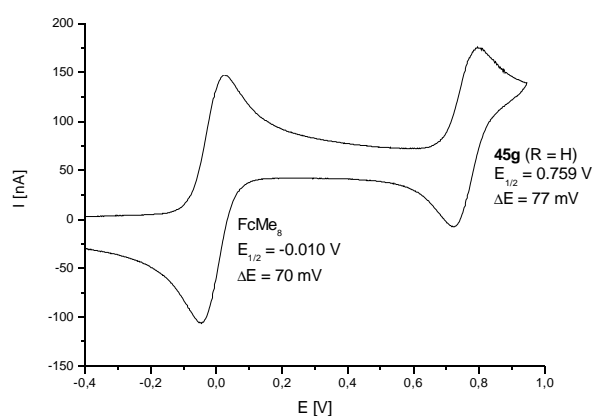
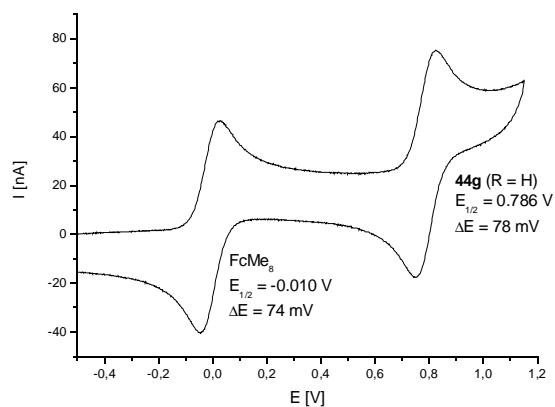
**6m** (140 mg, 0.171 mmol, 1 eq) and ferrocenium tetrafluoroborate (47 mg, 0.171 mmol, 1 eq) were placed in a *Schlenk* tube and dissolved in dry and degassed  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (5 mL). The solution was stirred for 1 h at room temperature and the volatiles were removed in *vacuo*. The residue was suspended in toluene (5 mL), vigorously stirred for 30 min and filtered off. The orange-brown solid was washed with pentane until the washings remained colourless and dried *in vacuo*. Yield: 124 mg (80 %). Some of this material (35 mg, 0.039 mmol, 1 eq) was placed in a *Schlenk* tube, dissolved in dry and degassed  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3.5 mL) and cooled to  $-78\text{ }^\circ\text{C}$ . Octamethylferrocene (12 mg, 0.039 mmol, 1 eq) was added and the mixture was stirred for 30 min at  $-78\text{ }^\circ\text{C}$ . During that time, a color change from dark red to dark green-blue occurred. The reaction mixture was poured onto a column (silica gel) and eluted with  $\text{Et}_2\text{O}$  (50 mL, precooled to  $-30\text{ }^\circ\text{C}$ ). The volatiles were removed in *vacuo* at  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  and the residue was dissolved in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (0.8 mL, precooled to  $-78\text{ }^\circ\text{C}$ ) for NMR analysis. The filtrate was free from paramagnetic impurities.

---

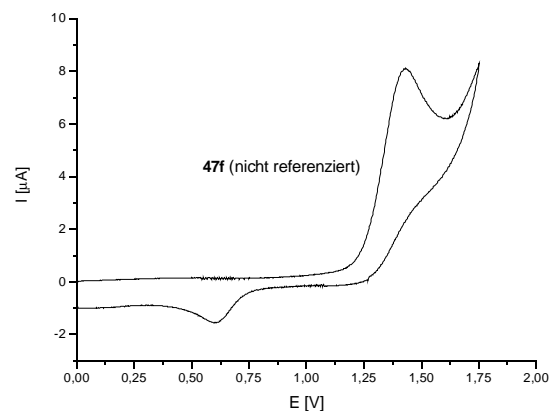
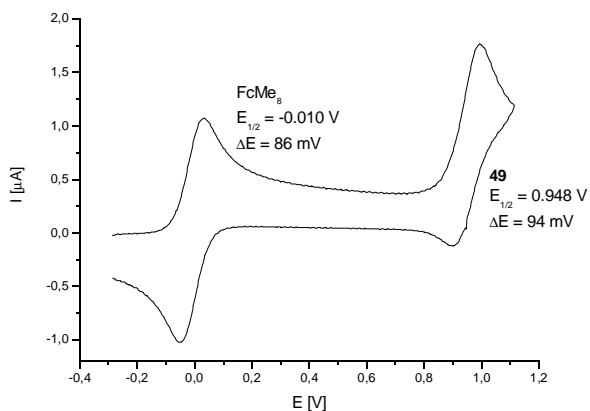
## 6 Anhang

### 6.1 Cyclovoltammogramme Iridiumkomplexe

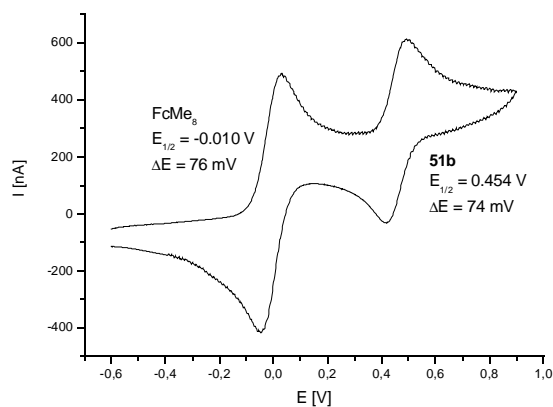
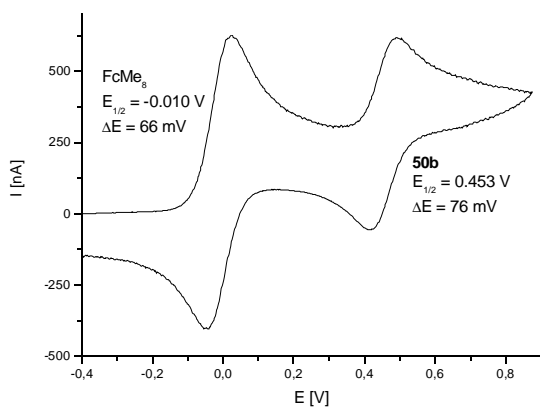
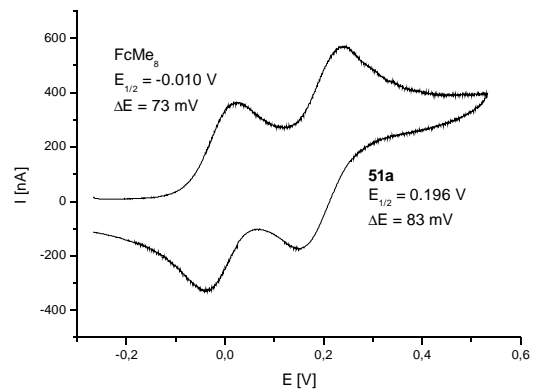
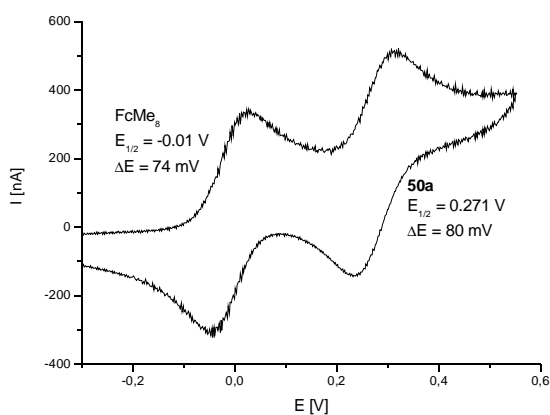


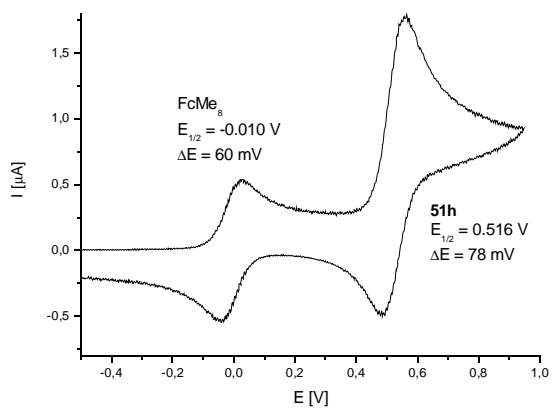
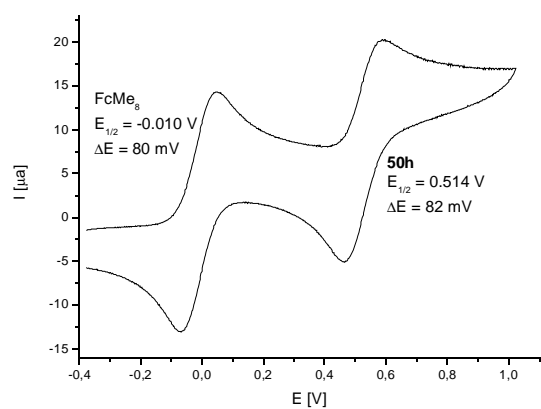
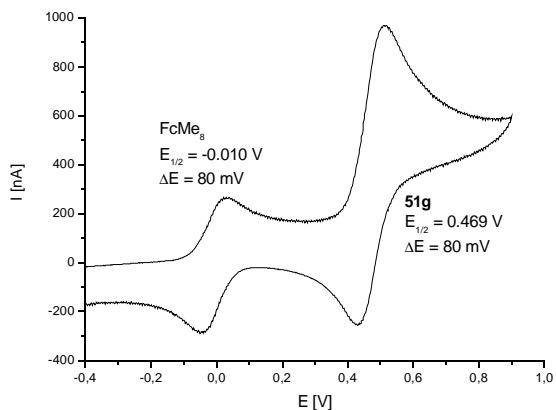
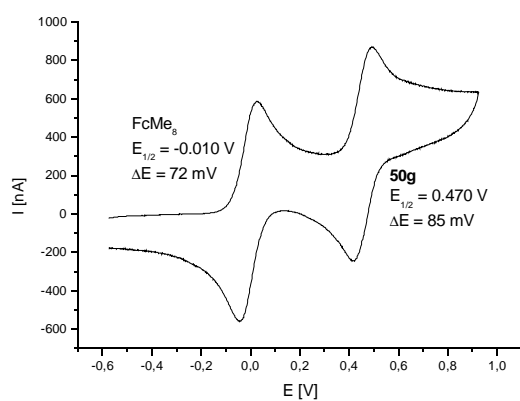
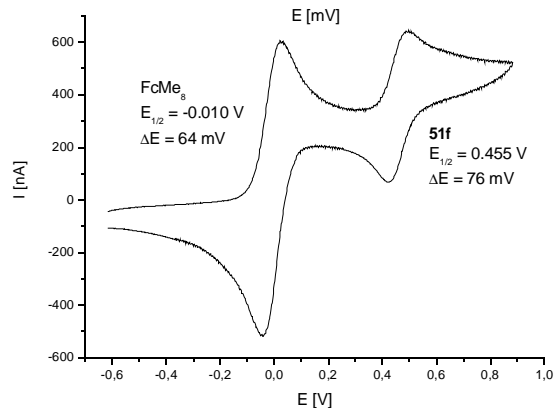
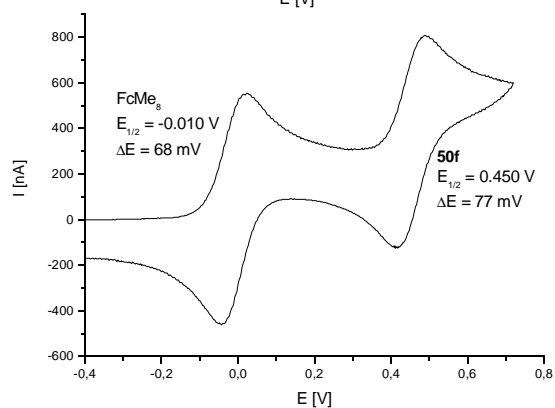
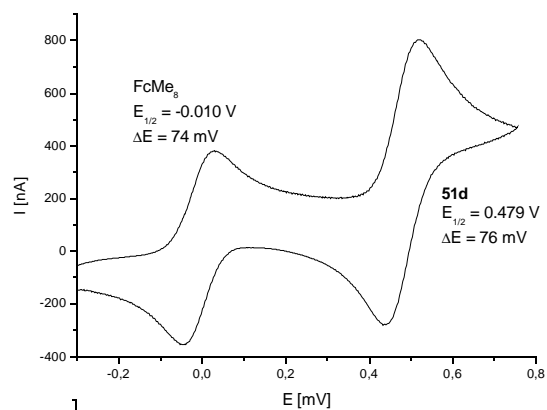
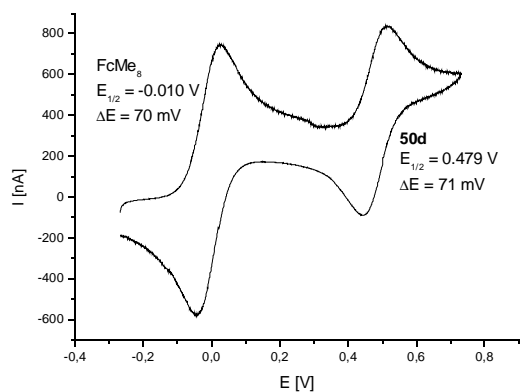


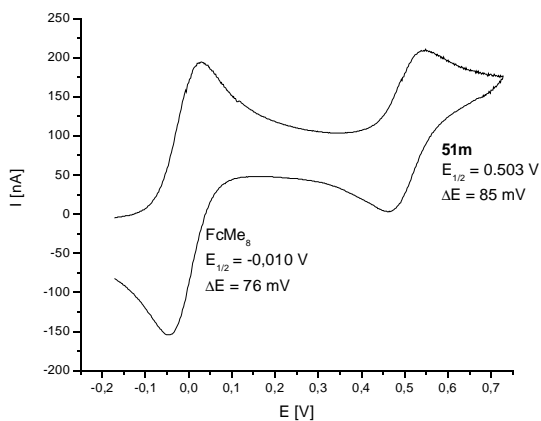
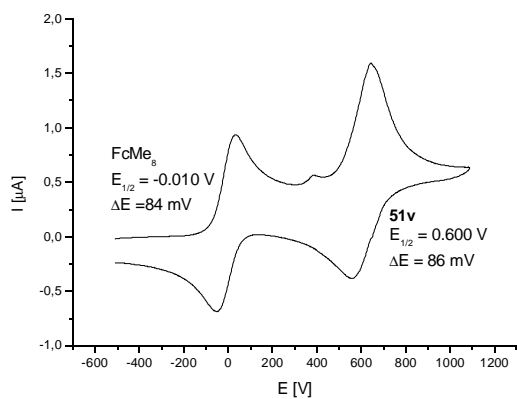
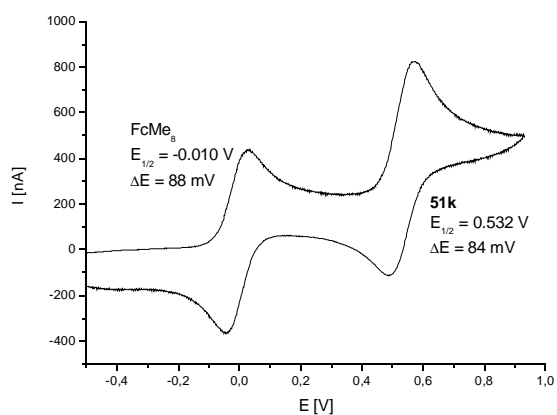
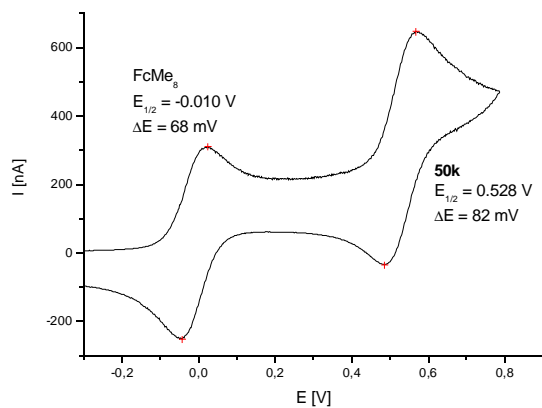
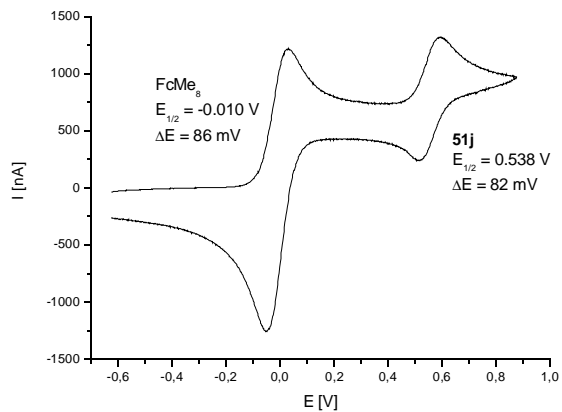
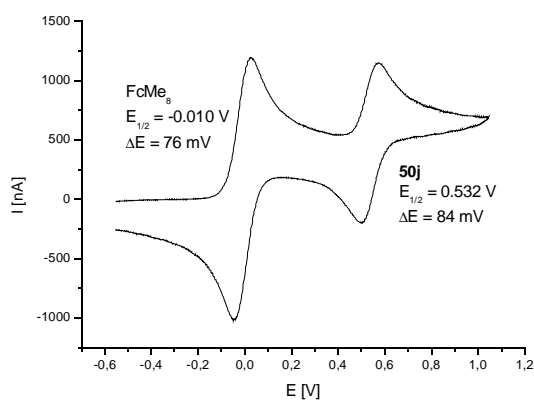
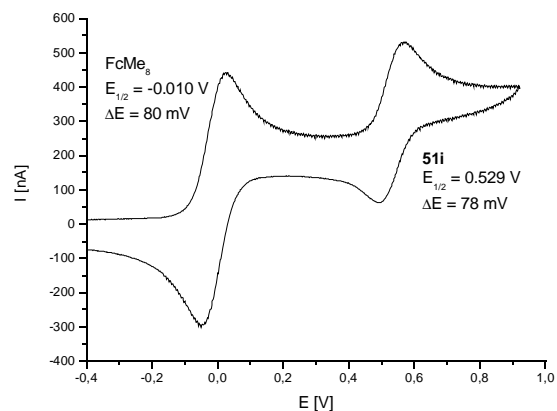
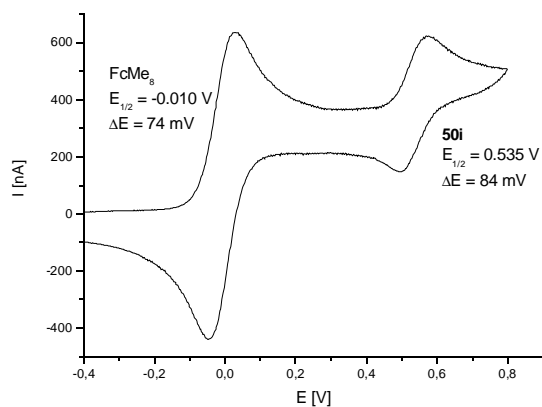


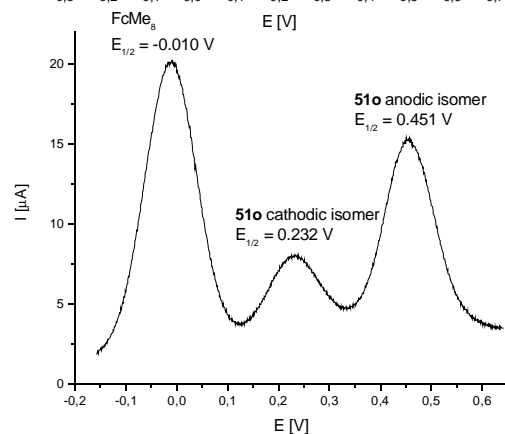
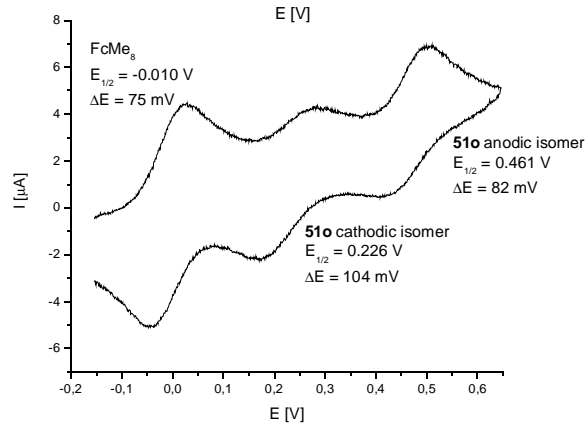
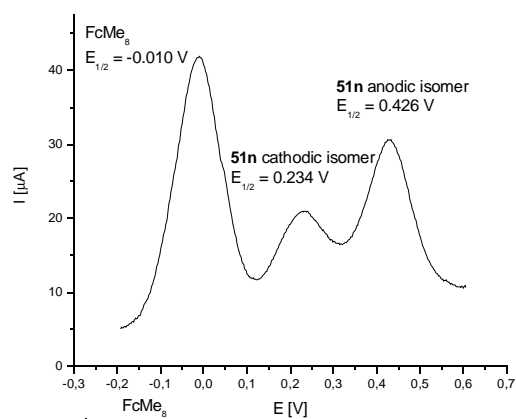
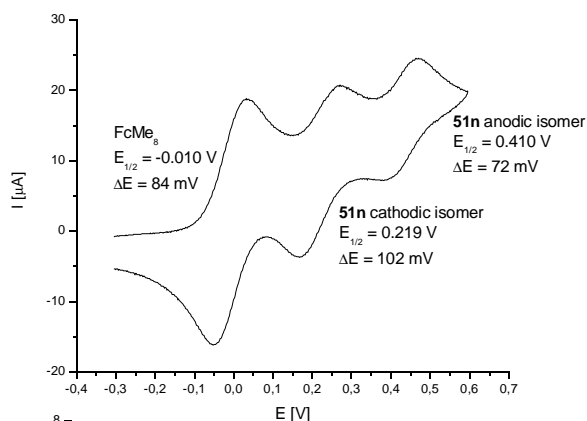


## 6.2 Cyclovoltammogramme und Square Wave Voltammogramme *Grubbs-II-Komplexe*









### 6.3 Cyclovoltammogramme Hoveyda-Komplexe

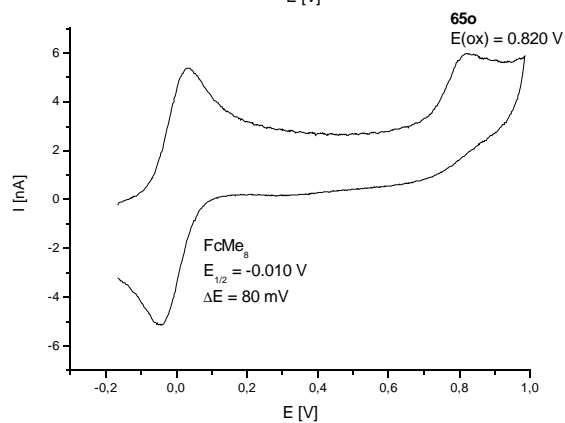
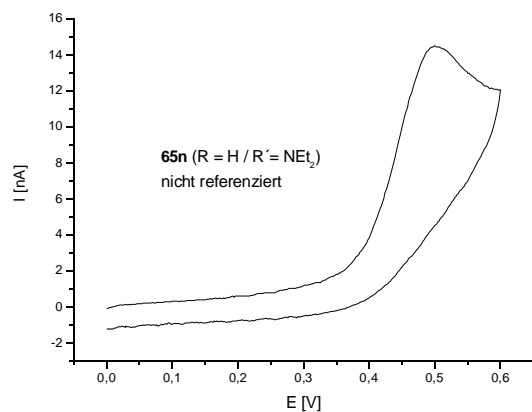
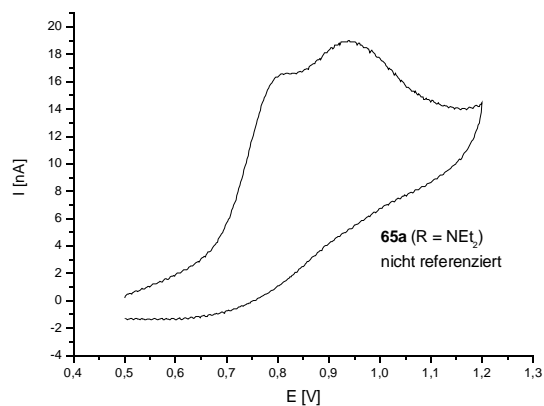


Table 1. Crystal data and structure refinement for **45a**.

Identification code	s12
Empirical formula	C35 H52 Cl Ir N4
Formula weight	756.50
Temperature	153(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	P2 <sub>1</sub> /a, monoclinic
Unit cell dimensions	a = 14.326 Å    alpha = 90 deg. b = 14.216 Å    beta = 109.97 deg. c = 17.152 Å    gamma = 90 deg.
Volume	3283.1 Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	4, 1.530 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	4.178 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1536
Crystal size, color	0.15 x 0.14 x 0.08 mm
Theta range for data collection	1.91 to 29.55 deg.
Limiting indices	-19<=h<=19, -19<=k<=19, -23<=l<=23
Reflections collected / unique	57692 / 9056 [R(int) = 0.1013]
Completeness to theta = 29.55	98.6 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	9056 / 0 / 365
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.032
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0451, wR2 = 0.0692
R indices (all data)	R1 = 0.0752, wR2 = 0.0750
Largest diff. peak and hole	1.164 and -3.022 e.Å <sup>-3</sup>

Table 2. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for sl2.  
 $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
C(10)	4100(3)	2905(3)	3245(3)	14(1)
C(11)	3862(3)	3744(4)	2796(3)	18(1)
C(12)	3489(3)	4492(3)	3120(3)	18(1)
C(13)	3356(3)	4439(3)	3896(3)	18(1)
C(14)	3623(3)	3587(3)	4336(3)	20(1)
C(15)	3985(4)	2833(3)	4023(3)	18(1)
C(16)	4233(4)	1940(3)	4532(3)	24(1)
C(17)	4033(4)	3847(3)	1982(3)	25(1)
C(20)	5098(3)	-70(3)	2270(3)	16(1)
C(21)	4767(3)	-762(3)	2703(3)	16(1)
C(22)	4861(4)	-1703(3)	2514(3)	18(1)
C(23)	5280(3)	-1988(3)	1925(3)	16(1)
C(24)	5636(3)	-1274(4)	1522(3)	18(1)
C(25)	5530(3)	-322(3)	1689(3)	17(1)
C(26)	5914(4)	403(4)	1232(3)	22(1)
C(27)	4358(4)	-522(3)	3376(3)	21(1)
C(43)	5667(5)	-3904(4)	3029(4)	37(1)
C(31)	2624(4)	6044(3)	3764(3)	26(1)
C(32)	3438(5)	6778(4)	3905(4)	44(2)
C(33)	3009(4)	5176(4)	5079(3)	28(1)
C(34)	2127(5)	4695(4)	5215(4)	35(1)
C(40)	6030(4)	-3229(4)	1308(3)	26(1)
C(41)	7123(4)	-3168(5)	1839(4)	39(1)
C(42)	4984(4)	-3646(4)	2154(3)	28(1)
C(50)	5725(3)	2189(3)	3369(4)	24(1)
C(51)	6041(3)	1300(4)	3042(3)	23(1)
C(52)	4283(3)	1428(3)	2481(3)	13(1)
C(61)	1426(4)	1908(3)	971(3)	22(1)
C(62)	1600(4)	2598(4)	361(3)	28(1)
C(63)	2452(4)	2322(4)	47(3)	23(1)
C(64)	3249(4)	1748(3)	692(3)	20(1)
C(65)	3224(4)	750(3)	723(3)	17(1)
C(66)	2401(4)	148(4)	158(4)	27(1)
C(67)	1359(4)	473(4)	66(3)	27(1)
C(68)	1334(3)	954(4)	846(3)	21(1)
Cl(1)	2221(1)	1102(1)	2821(1)	24(1)
Ir(1)	2835(1)	1294(1)	1716(1)	13(1)
N(1)	4630(3)	2160(3)	2993(2)	16(1)
N(2)	5085(3)	904(3)	2494(3)	16(1)
N(3)	2963(3)	5179(3)	4212(3)	23(1)
N(4)	5347(3)	-2923(3)	1736(3)	21(1)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for sl2.

---

C(10)-C(11)	1.398(7)
C(10)-C(15)	1.402(6)
C(10)-N(1)	1.453(6)
C(11)-C(12)	1.387(6)
C(11)-C(17)	1.506(6)
C(12)-C(13)	1.409(7)
C(13)-N(3)	1.388(6)
C(13)-C(14)	1.409(6)
C(14)-C(15)	1.377(6)
C(15)-C(16)	1.512(6)
C(20)-C(25)	1.387(6)
C(20)-C(21)	1.409(6)
C(20)-N(2)	1.439(6)
C(21)-C(22)	1.393(6)
C(21)-C(27)	1.502(6)
C(22)-C(23)	1.400(7)
C(23)-N(4)	1.380(6)
C(23)-C(24)	1.417(6)
C(24)-C(25)	1.403(7)
C(25)-C(26)	1.507(6)
C(43)-C(42)	1.530(8)
C(31)-N(3)	1.443(6)
C(31)-C(32)	1.521(8)
C(33)-N(3)	1.467(6)
C(33)-C(34)	1.522(8)
C(40)-N(4)	1.475(6)
C(40)-C(41)	1.522(8)
C(42)-N(4)	1.447(7)
C(50)-N(1)	1.479(6)
C(50)-C(51)	1.513(7)
C(51)-N(2)	1.483(6)
C(52)-N(1)	1.342(6)
C(52)-N(2)	1.363(5)
C(52)-Ir(1)	2.050(4)
C(61)-C(68)	1.372(7)
C(61)-C(62)	1.516(7)
C(61)-Ir(1)	2.170(5)
C(62)-C(63)	1.544(7)
C(63)-C(64)	1.526(7)
C(64)-C(65)	1.421(6)
C(64)-Ir(1)	2.137(5)
C(65)-C(66)	1.510(7)
C(65)-Ir(1)	2.112(5)
C(66)-C(67)	1.519(8)
C(67)-C(68)	1.512(7)
C(68)-Ir(1)	2.212(5)
Cl(1)-Ir(1)	2.3624(11)
C(11)-C(10)-C(15)	120.1(4)
C(11)-C(10)-N(1)	120.8(4)
C(15)-C(10)-N(1)	118.2(4)
C(12)-C(11)-C(10)	119.2(4)
C(12)-C(11)-C(17)	120.2(4)
C(10)-C(11)-C(17)	120.5(4)
C(11)-C(12)-C(13)	122.1(4)
N(3)-C(13)-C(14)	121.0(4)
N(3)-C(13)-C(12)	122.2(4)
C(14)-C(13)-C(12)	116.9(4)
C(15)-C(14)-C(13)	122.0(4)
C(14)-C(15)-C(10)	119.7(4)

C(14)-C(15)-C(16)	118.3(4)
C(10)-C(15)-C(16)	122.1(4)
C(25)-C(20)-C(21)	120.7(4)
C(25)-C(20)-N(2)	119.4(4)
C(21)-C(20)-N(2)	119.6(4)
C(22)-C(21)-C(20)	118.1(4)
C(22)-C(21)-C(27)	119.4(4)
C(20)-C(21)-C(27)	122.4(4)
C(21)-C(22)-C(23)	123.0(4)
N(4)-C(23)-C(22)	122.0(4)
N(4)-C(23)-C(24)	120.6(4)
C(22)-C(23)-C(24)	117.4(4)
C(25)-C(24)-C(23)	120.6(4)
C(20)-C(25)-C(24)	120.1(4)
C(20)-C(25)-C(26)	121.9(4)
C(24)-C(25)-C(26)	118.0(4)
N(3)-C(31)-C(32)	113.5(5)
N(3)-C(33)-C(34)	113.9(5)
N(4)-C(40)-C(41)	114.0(5)
N(4)-C(42)-C(43)	116.0(5)
N(1)-C(50)-C(51)	102.8(4)
N(2)-C(51)-C(50)	102.9(4)
N(1)-C(52)-N(2)	107.0(4)
N(1)-C(52)-Ir(1)	124.0(3)
N(2)-C(52)-Ir(1)	128.5(3)
C(68)-C(61)-C(62)	124.2(5)
C(68)-C(61)-Ir(1)	73.4(3)
C(62)-C(61)-Ir(1)	109.1(3)
C(61)-C(62)-C(63)	114.3(4)
C(64)-C(63)-C(62)	111.6(4)
C(65)-C(64)-C(63)	122.5(5)
C(65)-C(64)-Ir(1)	69.5(3)
C(63)-C(64)-Ir(1)	114.1(3)
C(64)-C(65)-C(66)	124.5(5)
C(64)-C(65)-Ir(1)	71.4(3)
C(66)-C(65)-Ir(1)	111.2(4)
C(65)-C(66)-C(67)	114.7(4)
C(68)-C(67)-C(66)	111.4(4)
C(61)-C(68)-C(67)	123.7(5)
C(61)-C(68)-Ir(1)	70.1(3)
C(67)-C(68)-Ir(1)	112.6(3)
C(52)-Ir(1)-C(65)	93.59(18)
C(52)-Ir(1)-C(64)	89.62(18)
C(65)-Ir(1)-C(64)	39.06(16)
C(52)-Ir(1)-C(61)	150.91(18)
C(65)-Ir(1)-C(61)	96.90(19)
C(64)-Ir(1)-C(61)	81.8(2)
C(52)-Ir(1)-C(68)	172.02(18)
C(65)-Ir(1)-C(68)	80.72(19)
C(64)-Ir(1)-C(68)	89.4(2)
C(61)-Ir(1)-C(68)	36.48(19)
C(52)-Ir(1)-Cl(1)	94.04(11)
C(65)-Ir(1)-Cl(1)	151.44(13)
C(64)-Ir(1)-Cl(1)	168.09(13)
C(61)-Ir(1)-Cl(1)	89.59(14)
C(68)-Ir(1)-Cl(1)	88.49(14)
C(52)-N(1)-C(10)	130.2(4)
C(52)-N(1)-C(50)	114.0(4)
C(10)-N(1)-C(50)	115.8(4)
C(52)-N(2)-C(20)	127.6(4)
C(52)-N(2)-C(51)	113.2(4)
C(20)-N(2)-C(51)	116.2(4)
C(13)-N(3)-C(31)	123.1(4)



C(13)-N(3)-C(33)	120.7(4)
C(31)-N(3)-C(33)	115.6(4)
C(23)-N(4)-C(42)	120.1(4)
C(23)-N(4)-C(40)	120.8(4)
C(42)-N(4)-C(40)	116.7(4)

---

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for sl2.  
The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  
 $-2 \pi^2 [ h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12} ]$

---

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
<hr/>						
C(10)	15(2)	11(2)	17(2)	-6(2)	5(2)	-3(2)
C(11)	19(2)	15(2)	19(2)	-3(2)	6(2)	-5(2)
C(12)	22(2)	11(2)	21(2)	0(2)	7(2)	-2(2)
C(13)	15(2)	15(2)	20(2)	-6(2)	4(2)	-1(2)
C(14)	23(2)	20(2)	17(2)	0(2)	7(2)	0(2)
C(15)	20(2)	16(2)	15(2)	0(2)	2(2)	-3(2)
C(16)	35(3)	15(2)	25(3)	4(2)	14(2)	4(2)
C(17)	39(3)	16(2)	22(2)	1(2)	14(2)	-2(2)
C(20)	12(2)	14(2)	20(2)	-3(2)	4(2)	1(2)
C(21)	13(2)	17(2)	18(2)	1(2)	7(2)	2(2)
C(22)	20(2)	17(2)	19(2)	4(2)	8(2)	-2(2)
C(23)	20(2)	10(2)	17(2)	-3(2)	4(2)	3(2)
C(24)	20(2)	17(2)	19(2)	4(2)	9(2)	4(2)
C(25)	19(2)	13(2)	19(2)	2(2)	4(2)	2(2)
C(26)	21(2)	22(2)	29(3)	1(2)	15(2)	0(2)
C(27)	24(3)	19(2)	24(3)	5(2)	13(2)	5(2)
C(43)	44(3)	32(3)	36(3)	12(2)	16(3)	11(3)
C(31)	35(3)	17(2)	26(3)	-3(2)	9(2)	8(2)
C(32)	61(5)	29(3)	41(4)	-4(3)	16(3)	-11(3)
C(33)	40(3)	24(3)	24(3)	-5(2)	15(2)	5(2)
C(34)	42(3)	41(3)	28(3)	-7(3)	19(3)	3(3)
C(40)	34(3)	17(2)	26(3)	-2(2)	9(2)	5(2)
C(41)	35(3)	46(4)	35(3)	5(3)	13(3)	13(3)
C(42)	42(3)	16(2)	26(2)	-1(2)	11(2)	-4(2)
C(50)	13(2)	21(2)	34(3)	-6(2)	2(2)	-4(2)
C(52)	19(2)	6(2)	16(2)	4(2)	10(2)	1(2)
C(61)	21(2)	22(2)	20(2)	0(2)	4(2)	7(2)
C(62)	35(3)	20(2)	25(3)	7(2)	7(2)	13(2)
C(63)	35(3)	17(2)	19(3)	3(2)	12(3)	5(2)
C(64)	25(3)	18(2)	21(3)	-1(2)	13(2)	-1(2)
C(65)	20(2)	17(2)	15(2)	-2(2)	6(2)	1(2)
C(66)	33(3)	21(3)	27(3)	-9(2)	12(3)	-1(2)
C(67)	23(3)	28(3)	24(3)	-10(2)	1(2)	-6(2)
C(68)	14(2)	25(2)	20(2)	1(2)	3(2)	-2(2)
Cl(1)	23(1)	30(1)	23(1)	3(1)	13(1)	3(1)
Ir(1)	14(1)	11(1)	15(1)	-1(1)	6(1)	0(1)
N(1)	14(2)	15(2)	20(2)	-2(2)	5(2)	0(1)
N(2)	13(2)	14(2)	21(2)	0(2)	4(2)	0(1)
N(3)	34(2)	16(2)	21(2)	-2(2)	12(2)	3(2)
N(4)	27(2)	15(2)	23(2)	-2(2)	11(2)	2(2)

---

Table 1. Crystal data and structure refinement for **45g**.

Identification code	s13
Empirical formula	C27 H34 Cl Ir N2
Formula weight	614.25
Temperature	153(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	P-1, triclinic
Unit cell dimensions	a = 8.614 Å    alpha = 91.26 deg. b = 8.768 Å    beta = 96.71 deg. c = 16.962 Å    gamma = 107.50 deg.
Volume	1211.1 Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	2, 1.684 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	5.639 mm <sup>-1</sup>
F(000)	608
Crystal size, color	x x mm, yellow
Theta range for data collection	2.42 to 29.55 deg.
Limiting indices	-11<=h<=11, -11<=k<=11, 0<=l<=23
Reflections collected / unique	6569 / 6569 [R(int) = 0.0000]
Completeness to theta = 29.55	96.9 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	6569 / 0 / 273
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.551
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0487, wR2 = 0.0803
R indices (all data)	R1 = 0.1359, wR2 = 0.1126
Largest diff. peak and hole	1.206 and -2.034 e.Å <sup>-3</sup>

Table 2. Atomic coordinates (  $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for sl3.  
 $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
C(10)	-344(15)	1934(12)	3831(6)	22(2)
C(11)	763(14)	2023(13)	4516(6)	25(3)
C(12)	450(20)	2701(15)	5245(7)	43(4)
C(13)	-970(20)	3105(16)	5239(8)	45(4)
C(14)	-2101(19)	2904(16)	4574(8)	43(4)
C(15)	-1846(16)	2307(13)	3858(7)	31(3)
C(16)	-3121(14)	1991(15)	3145(7)	35(3)
C(17)	2221(16)	1390(17)	4518(8)	47(4)
C(20)	876(13)	1918(12)	1057(6)	18(2)
C(21)	-196(14)	2546(12)	576(6)	21(2)
C(22)	252(16)	3134(14)	-153(6)	29(3)
C(23)	1737(18)	3124(14)	-369(7)	37(3)
C(24)	2747(18)	2421(15)	83(6)	34(3)
C(26)	2305(14)	1765(12)	790(6)	23(2)
C(27)	-1847(16)	2511(14)	799(7)	35(3)
C(28)	3334(15)	879(13)	1255(7)	32(3)
C(50)	-622(15)	-319(13)	2815(6)	29(3)
C(51)	-444(16)	-328(13)	1923(6)	29(3)
C(52)	597(13)	2341(12)	2479(6)	14(2)
C(61)	3053(15)	7310(13)	2988(7)	28(3)
C(62)	4625(15)	7455(12)	3548(7)	31(3)
C(63)	4682(14)	5795(14)	3813(7)	31(3)
C(64)	3826(13)	4435(13)	3230(6)	19(2)
C(65)	3995(12)	4399(13)	2406(7)	22(2)
C(66)	5192(16)	5750(14)	1981(7)	32(3)
C(67)	4303(15)	6964(15)	1682(7)	36(3)
C(68)	2953(14)	7095(13)	2156(7)	28(3)
Cl(1)	-742(3)	5487(3)	2436(2)	27(1)
Ir(1)	1727(1)	4777(1)	2578(1)	13(1)
N(1)	448(11)	1369(10)	1833(5)	18(2)
N(2)	-54(10)	1373(9)	3061(5)	16(2)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for sl3.

---

C(10)-C(11)	1.400(15)
C(10)-C(15)	1.432(16)
C(10)-N(1)	1.460(12)
C(11)-C(12)	1.448(16)
C(11)-C(17)	1.518(17)
C(12)-C(13)	1.37(2)
C(13)-C(14)	1.37(2)
C(14)-C(15)	1.378(16)
C(15)-C(16)	1.496(17)
C(20)-C(26)	1.402(15)
C(20)-C(21)	1.403(14)
C(20)-N(2)	1.461(12)
C(21)-C(22)	1.402(14)
C(21)-C(27)	1.505(16)
C(22)-C(23)	1.374(17)
C(23)-C(24)	1.382(18)
C(24)-C(26)	1.385(14)
C(26)-C(28)	1.513(16)
C(50)-N(1)	1.450(13)
C(50)-C(51)	1.539(14)
C(51)-N(2)	1.476(13)
C(52)-N(2)	1.343(12)
C(52)-N(1)	1.374(12)
C(52)-Ir(1)	2.057(10)
C(61)-C(68)	1.410(15)
C(61)-C(62)	1.530(16)
C(61)-Ir(1)	2.223(11)
C(62)-C(63)	1.546(15)
C(63)-C(64)	1.481(15)
C(64)-C(65)	1.422(14)
C(64)-Ir(1)	2.111(10)
C(65)-C(66)	1.569(15)
C(65)-Ir(1)	2.129(10)
C(66)-C(67)	1.550(17)
C(67)-C(68)	1.519(16)
C(68)-Ir(1)	2.170(10)
Cl(1)-Ir(1)	2.377(3)
C(11)-C(10)-C(15)	121.8(10)
C(11)-C(10)-N(1)	121.2(10)
C(15)-C(10)-N(1)	117.0(10)
C(10)-C(11)-C(12)	117.8(12)
C(10)-C(11)-C(17)	122.2(10)
C(12)-C(11)-C(17)	120.0(11)
C(13)-C(12)-C(11)	118.3(12)
C(14)-C(13)-C(12)	123.0(13)
C(13)-C(14)-C(15)	121.2(14)
C(14)-C(15)-C(10)	117.5(12)
C(14)-C(15)-C(16)	121.3(12)
C(10)-C(15)-C(16)	121.1(10)
C(26)-C(20)-C(21)	120.9(9)
C(26)-C(20)-N(2)	120.3(9)
C(21)-C(20)-N(2)	118.8(9)
C(22)-C(21)-C(20)	118.7(11)
C(22)-C(21)-C(27)	119.3(10)
C(20)-C(21)-C(27)	121.9(9)
C(23)-C(22)-C(21)	119.5(11)
C(22)-C(23)-C(24)	121.6(11)
C(26)-C(24)-C(23)	120.1(12)
C(24)-C(26)-C(20)	118.7(11)

C(24)-C(26)-C(28)	120.4(11)
C(20)-C(26)-C(28)	120.9(9)
N(1)-C(50)-C(51)	103.1(8)
N(2)-C(51)-C(50)	101.6(8)
N(2)-C(52)-N(1)	106.4(8)
N(2)-C(52)-Ir(1)	125.8(7)
N(1)-C(52)-Ir(1)	127.7(7)
C(68)-C(61)-C(62)	122.5(11)
C(68)-C(61)-Ir(1)	69.3(6)
C(62)-C(61)-Ir(1)	111.7(7)
C(61)-C(62)-C(63)	111.1(9)
C(64)-C(63)-C(62)	115.2(9)
C(65)-C(64)-C(63)	125.2(10)
C(65)-C(64)-Ir(1)	71.1(6)
C(63)-C(64)-Ir(1)	111.8(7)
C(64)-C(65)-C(66)	125.5(10)
C(64)-C(65)-Ir(1)	69.7(6)
C(66)-C(65)-Ir(1)	115.6(7)
C(67)-C(66)-C(65)	109.4(10)
C(68)-C(67)-C(66)	114.9(9)
C(61)-C(68)-C(67)	127.2(10)
C(61)-C(68)-Ir(1)	73.3(6)
C(67)-C(68)-Ir(1)	110.0(8)
C(52)-Ir(1)-C(64)	90.2(4)
C(52)-Ir(1)-C(65)	90.0(4)
C(64)-Ir(1)-C(65)	39.2(4)
C(52)-Ir(1)-C(68)	155.5(4)
C(64)-Ir(1)-C(68)	96.8(4)
C(65)-Ir(1)-C(68)	81.1(4)
C(52)-Ir(1)-C(61)	166.4(4)
C(64)-Ir(1)-C(61)	81.2(4)
C(65)-Ir(1)-C(61)	90.0(5)
C(68)-Ir(1)-C(61)	37.4(4)
C(52)-Ir(1)-Cl(1)	95.6(3)
C(64)-Ir(1)-Cl(1)	154.3(3)
C(65)-Ir(1)-Cl(1)	164.9(3)
C(68)-Ir(1)-Cl(1)	88.2(3)
C(61)-Ir(1)-Cl(1)	87.9(3)
C(52)-N(2)-C(20)	124.6(8)
C(52)-N(2)-C(51)	114.3(8)
C(20)-N(2)-C(51)	120.4(8)
C(52)-N(1)-C(50)	113.7(8)
C(52)-N(1)-C(10)	125.3(8)
C(50)-N(1)-C(10)	120.7(8)

---

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for sl3.  
The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  
 $-2 \pi^2 [ h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12} ]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(10)	46(8)	12(5)	13(5)	8(4)	13(5)	11(5)
C(11)	23(6)	27(6)	19(6)	13(5)	5(5)	-3(5)
C(12)	68(11)	32(7)	14(6)	4(5)	6(6)	-8(7)
C(13)	66(11)	33(8)	28(7)	0(6)	34(7)	-9(7)
C(14)	56(10)	39(8)	40(8)	-5(7)	21(7)	18(8)
C(15)	42(8)	25(6)	34(7)	12(5)	25(6)	14(6)
C(16)	24(7)	34(7)	55(8)	17(6)	9(6)	18(6)
C(17)	29(8)	62(9)	39(8)	19(7)	-2(6)	-3(7)
C(20)	19(6)	20(6)	10(5)	-7(4)	-2(4)	2(5)
C(21)	24(6)	12(5)	23(6)	0(4)	-2(5)	1(5)
C(22)	44(8)	32(7)	11(5)	-1(5)	6(5)	13(6)
C(23)	60(10)	30(7)	17(6)	3(5)	9(6)	7(7)
C(24)	55(9)	42(8)	11(6)	11(5)	20(6)	19(7)
C(26)	24(6)	18(6)	23(6)	0(5)	7(5)	-1(5)
C(27)	45(8)	28(7)	30(7)	0(5)	-6(6)	15(6)
C(28)	42(8)	22(6)	32(7)	-1(5)	11(6)	8(6)
C(50)	36(7)	24(6)	28(6)	-3(5)	9(5)	10(5)
C(51)	43(8)	22(6)	21(6)	2(5)	-2(5)	8(6)
C(61)	27(7)	20(6)	37(7)	17(5)	3(6)	7(5)
C(62)	34(7)	6(5)	42(7)	5(5)	3(6)	-9(5)
C(63)	22(7)	42(7)	31(7)	9(6)	-7(5)	15(6)
C(64)	16(6)	26(6)	16(5)	11(4)	-1(4)	9(5)
C(65)	5(5)	25(6)	34(7)	3(5)	0(5)	4(5)
C(67)	25(7)	44(8)	38(7)	16(6)	10(6)	6(6)
C(68)	17(6)	34(7)	33(7)	28(5)	7(5)	6(5)
Cl(1)	18(2)	25(2)	38(2)	7(1)	1(1)	9(1)
Ir(1)	12(1)	13(1)	14(1)	2(1)	2(1)	4(1)
N(2)	24(5)	13(4)	17(4)	5(3)	3(4)	6(4)
N(1)	18(5)	9(4)	23(5)	5(3)	11(4)	3(4)

Table 1. Crystal data and structure refinement for **51a**.

Identification code	d:\akplenio\sl1_2_~1\sl1p-1\sl1
Empirical formula	C52 H79 Cl2 N4 P Ru
Formula weight	963.13
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Triclinic, P-1
Unit cell dimensions	a = 9.9145(4) Å    alpha = 70.907(7) deg. b = 14.430(1) Å    beta = 86.479(4) deg. c = 18.818(1) Å    gamma = 74.565(5) deg.
Volume	2451.4(2) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	2, 1.305 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.500 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1024
Crystal size	0.24 x 0.16 x 0.04 mm
Theta range for data collection	2.75 to 26.37 deg.
Index ranges	-12<=h<=12, -17<=k<=18, -23<=l<=22
Reflections collected / unique	29734 / 9954 [R(int) = 0.0405]
Completeness to 2theta = 26.37	99.3%
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9803 and 0.8894
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	9954 / 0 / 541
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.034
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0553, wR2 = 0.1085
R indices (all data)	R1 = 0.0899, wR2 = 0.1235
Largest diff. peak and hole	2.552 and -0.742 e.Å <sup>-3</sup>

Table 2. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for SL1a.  
 $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
C(1)	1548(4)	930(3)	2087(2)	20(1)
C(2)	1970(4)	-94(3)	2021(2)	22(1)
C(3)	937(5)	-411(4)	1752(2)	29(1)
C(4)	1235(5)	-1350(4)	1653(3)	32(1)
C(5)	2549(6)	-1980(4)	1795(3)	37(1)
C(6)	3584(5)	-1696(3)	2068(3)	35(1)
C(7)	3308(5)	-769(3)	2186(2)	26(1)
C(8)	1679(4)	1604(3)	3388(2)	13(1)
C(9)	470(4)	1158(3)	4518(2)	21(1)
C(10)	1275(4)	1899(3)	4555(2)	22(1)
C(11)	2838(4)	2787(3)	3672(2)	15(1)
C(12)	2297(4)	3841(3)	3378(2)	14(1)
C(13)	3166(4)	4467(3)	3319(2)	18(1)
C(14)	4598(4)	4070(3)	3531(2)	18(1)
C(15)	5076(4)	3017(3)	3863(2)	18(1)
C(16)	4223(4)	2373(3)	3947(2)	16(1)
C(17)	4782(4)	1261(3)	4371(2)	20(1)
C(18)	4958(4)	5780(3)	3236(2)	23(1)
C(19)	4286(5)	6103(4)	3897(3)	34(1)
C(20)	6987(4)	4264(3)	3529(2)	25(1)
C(21)	7489(5)	4013(4)	4333(3)	35(1)
C(22)	777(4)	4303(3)	3140(2)	21(1)
C(23)	396(4)	258(3)	3605(2)	14(1)
C(24)	-961(4)	466(3)	3312(2)	16(1)
C(25)	-1425(4)	-311(3)	3222(2)	16(1)
C(26)	-561(4)	-1312(3)	3405(2)	16(1)
C(27)	770(4)	-1495(3)	3719(2)	16(1)
C(28)	1249(4)	-732(3)	3826(2)	14(1)
C(29)	2675(4)	-973(3)	4174(2)	21(1)
C(30)	-50(4)	-3064(3)	3374(2)	22(1)
C(31)	-18(5)	-3819(3)	4161(2)	28(1)
C(32)	-2457(4)	-1932(3)	3069(3)	25(1)
C(33)	-3430(5)	-1993(4)	3725(3)	34(1)
C(34)	-1899(4)	1524(3)	3091(3)	22(1)
C(35)	3977(4)	3615(3)	1064(2)	23(1)
C(36)	5035(5)	3389(4)	1706(3)	33(1)
C(37)	5662(5)	4291(4)	1567(3)	36(1)
C(38)	4531(5)	5260(4)	1488(3)	33(1)
C(39)	3421(5)	5460(3)	906(3)	33(1)
C(40)	2798(5)	4557(3)	1053(3)	29(1)
C(41)	2222(4)	2950(3)	273(2)	25(1)
C(42)	2827(5)	3446(4)	-474(3)	36(1)
C(43)	1672(6)	3954(4)	-1097(3)	44(1)
C(44)	949(6)	3196(4)	-1169(3)	42(1)
C(45)	375(5)	2690(4)	-439(3)	37(1)
C(46)	1511(5)	2176(3)	187(3)	30(1)
C(47)	5097(4)	1616(3)	943(2)	26(1)
C(48)	6129(5)	2064(4)	383(3)	39(1)
C(49)	7530(5)	1256(4)	467(4)	50(2)
C(50)	7354(5)	294(4)	373(3)	41(1)
C(51)	6295(5)	-120(4)	907(3)	38(1)
C(52)	4907(5)	700(4)	791(3)	34(1)
Cl(1)	4648(1)	708(1)	2804(1)	23(1)



Cl(2)	301(1)	3106(1)	1853(1)	21(1)
N(1)	1915(3)	2135(2)	3817(2)	16(1)
N(2)	837(3)	1029(2)	3780(2)	15(1)
N(3)	5490(3)	4695(3)	3405(2)	22(1)
N(4)	-998(3)	-2066(2)	3264(2)	20(1)
P(1)	3418(1)	2473(1)	1102(1)	21(1)
Ru(1)	2406(1)	1786(1)	2316(1)	13(1)

---

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for SL1a.

---

C(1)-C(2)	1.469(6)
C(1)-Ru(1)	1.841(4)
C(1)-H(1A)	0.9500
C(2)-C(7)	1.403(6)
C(2)-C(3)	1.408(6)
C(3)-C(4)	1.380(6)
C(3)-H(3)	0.9500
C(4)-C(5)	1.360(7)
C(4)-H(4)	0.9500
C(5)-C(6)	1.383(7)
C(5)-H(5)	0.9500
C(6)-C(7)	1.380(6)
C(6)-H(6)	0.9500
C(7)-H(7)	0.9500
C(8)-N(2)	1.348(5)
C(8)-N(1)	1.349(5)
C(8)-Ru(1)	2.058(4)
C(9)-N(2)	1.472(5)
C(9)-C(10)	1.516(5)
C(9)-H(9A)	0.9900
C(9)-H(9B)	0.9900
C(10)-N(1)	1.464(5)
C(10)-H(10A)	0.9900
C(10)-H(10B)	0.9900
C(11)-C(16)	1.399(5)
C(11)-C(12)	1.399(5)
C(11)-N(1)	1.434(5)
C(12)-C(13)	1.381(5)
C(12)-C(22)	1.507(5)
C(13)-C(14)	1.410(6)
C(13)-H(13)	0.9500
C(14)-N(3)	1.383(5)
C(14)-C(15)	1.398(5)
C(15)-C(16)	1.382(5)
C(15)-H(15)	0.9500
C(16)-C(17)	1.504(5)
C(17)-H(17A)	0.9800
C(17)-H(17B)	0.9800
C(17)-H(17C)	0.9800
C(18)-N(3)	1.444(5)
C(18)-C(19)	1.522(6)
C(18)-H(18A)	0.9900
C(18)-H(18B)	0.9900
C(19)-H(19A)	0.9800
C(19)-H(19B)	0.9800
C(19)-H(19C)	0.9800
C(20)-N(3)	1.449(5)
C(20)-C(21)	1.519(6)
C(20)-H(20A)	0.9900

C(20)-H(20B)	0.9900
C(21)-H(21A)	0.9800
C(21)-H(21B)	0.9800
C(21)-H(21C)	0.9800
C(22)-H(22A)	0.9800
C(22)-H(22B)	0.9800
C(22)-H(22C)	0.9800
C(23)-C(28)	1.393(5)
C(23)-C(24)	1.405(5)
C(23)-N(2)	1.433(5)
C(24)-C(25)	1.380(5)
C(24)-C(34)	1.498(5)
C(25)-C(26)	1.411(5)
C(25)-H(25)	0.9500
C(26)-N(4)	1.377(5)
C(26)-C(27)	1.402(5)
C(27)-C(28)	1.385(5)
C(27)-H(27)	0.9500
C(28)-C(29)	1.500(5)
C(29)-H(29A)	0.9800
C(29)-H(29B)	0.9800
C(29)-H(29C)	0.9800
C(30)-N(4)	1.452(5)
C(30)-C(31)	1.521(6)
C(30)-H(30A)	0.9900
C(30)-H(30B)	0.9900
C(31)-H(31A)	0.9800
C(31)-H(31B)	0.9800
C(31)-H(31C)	0.9800
C(32)-N(4)	1.461(5)
C(32)-C(33)	1.513(6)
C(32)-H(32A)	0.9900
C(32)-H(32B)	0.9900
C(33)-H(33A)	0.9800
C(33)-H(33B)	0.9800
C(33)-H(33C)	0.9800
C(34)-H(34A)	0.9800
C(34)-H(34B)	0.9800
C(34)-H(34C)	0.9800
C(35)-C(40)	1.533(6)
C(35)-C(36)	1.542(6)
C(35)-P(1)	1.853(4)
C(35)-H(35)	1.0000
C(36)-C(37)	1.530(6)
C(36)-H(36A)	0.9900
C(36)-H(36B)	0.9900
C(37)-C(38)	1.512(7)
C(37)-H(37A)	0.9900
C(37)-H(37B)	0.9900
C(38)-C(39)	1.506(7)
C(38)-H(38A)	0.9900
C(38)-H(38B)	0.9900
C(39)-C(40)	1.526(6)
C(39)-H(39A)	0.9900
C(39)-H(39B)	0.9900
C(40)-H(40A)	0.9900
C(40)-H(40B)	0.9900
C(41)-C(42)	1.522(6)
C(41)-C(46)	1.524(6)
C(41)-P(1)	1.845(4)
C(41)-H(41)	1.0000
C(42)-C(43)	1.543(7)
C(42)-H(42A)	0.9900

C(42)-H(42B)	0.9900
C(43)-C(44)	1.502(7)
C(43)-H(43A)	0.9900
C(43)-H(43B)	0.9900
C(44)-C(45)	1.488(7)
C(44)-H(44A)	0.9900
C(44)-H(44B)	0.9900
C(45)-C(46)	1.534(6)
C(45)-H(45A)	0.9900
C(45)-H(45B)	0.9900
C(46)-H(46A)	0.9900
C(46)-H(46B)	0.9900
C(47)-C(52)	1.501(6)
C(47)-C(48)	1.533(6)
C(47)-P(1)	1.864(4)
C(47)-H(47)	1.0000
C(48)-C(49)	1.535(7)
C(48)-H(48A)	0.9900
C(48)-H(48B)	0.9900
C(49)-C(50)	1.511(7)
C(49)-H(49A)	0.9900
C(49)-H(49B)	0.9900
C(50)-C(51)	1.511(7)
C(50)-H(50A)	0.9900
C(50)-H(50B)	0.9900
C(51)-C(52)	1.530(6)
C(51)-H(51A)	0.9900
C(51)-H(51B)	0.9900
C(52)-H(52A)	0.9900
C(52)-H(52B)	0.9900
Cl(1)-Ru(1)	2.3833(10)
Cl(2)-Ru(1)	2.4011(10)
P(1)-Ru(1)	2.4439(11)
C(2)-C(1)-Ru(1)	136.9(3)
C(2)-C(1)-H(1A)	111.6
Ru(1)-C(1)-H(1A)	111.6
C(7)-C(2)-C(3)	117.5(4)
C(7)-C(2)-C(1)	126.1(4)
C(3)-C(2)-C(1)	116.4(4)
C(4)-C(3)-C(2)	121.0(4)
C(4)-C(3)-H(3)	119.5
C(2)-C(3)-H(3)	119.5
C(5)-C(4)-C(3)	120.5(4)
C(5)-C(4)-H(4)	119.7
C(3)-C(4)-H(4)	119.7
C(4)-C(5)-C(6)	119.8(5)
C(4)-C(5)-H(5)	120.1
C(6)-C(5)-H(5)	120.1
C(7)-C(6)-C(5)	120.8(5)
C(7)-C(6)-H(6)	119.6
C(5)-C(6)-H(6)	119.6
C(6)-C(7)-C(2)	120.3(4)
C(6)-C(7)-H(7)	119.9
C(2)-C(7)-H(7)	119.9
N(2)-C(8)-N(1)	106.7(3)
N(2)-C(8)-Ru(1)	129.8(3)
N(1)-C(8)-Ru(1)	123.3(3)
N(2)-C(9)-C(10)	102.9(3)
N(2)-C(9)-H(9A)	111.2
C(10)-C(9)-H(9A)	111.2
N(2)-C(9)-H(9B)	111.2
C(10)-C(9)-H(9B)	111.2

H(9A)-C(9)-H(9B)	109.1
N(1)-C(10)-C(9)	102.5(3)
N(1)-C(10)-H(10A)	111.3
C(9)-C(10)-H(10A)	111.3
N(1)-C(10)-H(10B)	111.3
C(9)-C(10)-H(10B)	111.3
H(10A)-C(10)-H(10B)	109.2
C(16)-C(11)-C(12)	120.3(3)
C(16)-C(11)-N(1)	118.9(3)
C(12)-C(11)-N(1)	119.8(3)
C(13)-C(12)-C(11)	119.4(3)
C(13)-C(12)-C(22)	119.5(3)
C(11)-C(12)-C(22)	121.1(3)
C(12)-C(13)-C(14)	121.6(4)
C(12)-C(13)-H(13)	119.2
C(14)-C(13)-H(13)	119.2
N(3)-C(14)-C(15)	121.7(4)
N(3)-C(14)-C(13)	121.3(4)
C(15)-C(14)-C(13)	117.0(3)
C(16)-C(15)-C(14)	122.5(4)
C(16)-C(15)-H(15)	118.7
C(14)-C(15)-H(15)	118.7
C(15)-C(16)-C(11)	118.8(4)
C(15)-C(16)-C(17)	119.1(3)
C(11)-C(16)-C(17)	122.0(3)
C(16)-C(17)-H(17A)	109.5
C(16)-C(17)-H(17B)	109.5
H(17A)-C(17)-H(17B)	109.5
C(16)-C(17)-H(17C)	109.5
H(17A)-C(17)-H(17C)	109.5
H(17B)-C(17)-H(17C)	109.5
N(3)-C(18)-C(19)	114.3(4)
N(3)-C(18)-H(18A)	108.7
C(19)-C(18)-H(18A)	108.7
N(3)-C(18)-H(18B)	108.7
C(19)-C(18)-H(18B)	108.7
H(18A)-C(18)-H(18B)	107.6
C(18)-C(19)-H(19A)	109.5
C(18)-C(19)-H(19B)	109.5
H(19A)-C(19)-H(19B)	109.5
C(18)-C(19)-H(19C)	109.5
H(19A)-C(19)-H(19C)	109.5
H(19B)-C(19)-H(19C)	109.5
N(3)-C(20)-C(21)	114.2(4)
N(3)-C(20)-H(20A)	108.7
C(21)-C(20)-H(20A)	108.7
N(3)-C(20)-H(20B)	108.7
C(21)-C(20)-H(20B)	108.7
H(20A)-C(20)-H(20B)	107.6
C(20)-C(21)-H(21A)	109.5
C(20)-C(21)-H(21B)	109.5
H(21A)-C(21)-H(21B)	109.5
C(20)-C(21)-H(21C)	109.5
H(21A)-C(21)-H(21C)	109.5
H(21B)-C(21)-H(21C)	109.5
C(12)-C(22)-H(22A)	109.5
C(12)-C(22)-H(22B)	109.5
H(22A)-C(22)-H(22B)	109.5
C(12)-C(22)-H(22C)	109.5
H(22A)-C(22)-H(22C)	109.5
H(22B)-C(22)-H(22C)	109.5
C(28)-C(23)-C(24)	120.1(3)
C(28)-C(23)-N(2)	119.2(3)

C(24)-C(23)-N(2)	120.1(3)
C(25)-C(24)-C(23)	119.6(3)
C(25)-C(24)-C(34)	120.0(3)
C(23)-C(24)-C(34)	120.4(3)
C(24)-C(25)-C(26)	121.7(4)
C(24)-C(25)-H(25)	119.1
C(26)-C(25)-H(25)	119.1
N(4)-C(26)-C(27)	121.8(3)
N(4)-C(26)-C(25)	121.2(3)
C(27)-C(26)-C(25)	117.0(3)
C(28)-C(27)-C(26)	122.3(3)
C(28)-C(27)-H(27)	118.8
C(26)-C(27)-H(27)	118.8
C(27)-C(28)-C(23)	119.2(3)
C(27)-C(28)-C(29)	120.1(3)
C(23)-C(28)-C(29)	120.7(3)
C(28)-C(29)-H(29A)	109.5
C(28)-C(29)-H(29B)	109.5
H(29A)-C(29)-H(29B)	109.5
C(28)-C(29)-H(29C)	109.5
H(29A)-C(29)-H(29C)	109.5
H(29B)-C(29)-H(29C)	109.5
N(4)-C(30)-C(31)	115.1(4)
N(4)-C(30)-H(30A)	108.5
C(31)-C(30)-H(30A)	108.5
N(4)-C(30)-H(30B)	108.5
C(31)-C(30)-H(30B)	108.5
H(30A)-C(30)-H(30B)	107.5
C(30)-C(31)-H(31A)	109.5
C(30)-C(31)-H(31B)	109.5
H(31A)-C(31)-H(31B)	109.5
C(30)-C(31)-H(31C)	109.5
H(31A)-C(31)-H(31C)	109.5
H(31B)-C(31)-H(31C)	109.5
N(4)-C(32)-C(33)	114.4(4)
N(4)-C(32)-H(32A)	108.7
C(33)-C(32)-H(32A)	108.7
N(4)-C(32)-H(32B)	108.7
C(33)-C(32)-H(32B)	108.7
H(32A)-C(32)-H(32B)	107.6
C(32)-C(33)-H(33A)	109.5
C(32)-C(33)-H(33B)	109.5
H(33A)-C(33)-H(33B)	109.5
C(32)-C(33)-H(33C)	109.5
H(33A)-C(33)-H(33C)	109.5
H(33B)-C(33)-H(33C)	109.5
C(24)-C(34)-H(34A)	109.5
C(24)-C(34)-H(34B)	109.5
H(34A)-C(34)-H(34B)	109.5
C(24)-C(34)-H(34C)	109.5
H(34A)-C(34)-H(34C)	109.5
H(34B)-C(34)-H(34C)	109.5
C(40)-C(35)-C(36)	108.9(4)
C(40)-C(35)-P(1)	115.9(3)
C(36)-C(35)-P(1)	111.9(3)
C(40)-C(35)-H(35)	106.5
C(36)-C(35)-H(35)	106.5
P(1)-C(35)-H(35)	106.5
C(37)-C(36)-C(35)	109.6(4)
C(37)-C(36)-H(36A)	109.7
C(35)-C(36)-H(36A)	109.7
C(37)-C(36)-H(36B)	109.7
C(35)-C(36)-H(36B)	109.7

H(36A)-C(36)-H(36B)	108.2
C(38)-C(37)-C(36)	111.1(4)
C(38)-C(37)-H(37A)	109.4
C(36)-C(37)-H(37A)	109.4
C(38)-C(37)-H(37B)	109.4
C(36)-C(37)-H(37B)	109.4
H(37A)-C(37)-H(37B)	108.0
C(39)-C(38)-C(37)	112.6(4)
C(39)-C(38)-H(38A)	109.1
C(37)-C(38)-H(38A)	109.1
C(39)-C(38)-H(38B)	109.1
C(37)-C(38)-H(38B)	109.1
H(38A)-C(38)-H(38B)	107.8
C(38)-C(39)-C(40)	111.7(4)
C(38)-C(39)-H(39A)	109.3
C(40)-C(39)-H(39A)	109.3
C(38)-C(39)-H(39B)	109.3
C(40)-C(39)-H(39B)	109.3
H(39A)-C(39)-H(39B)	107.9
C(39)-C(40)-C(35)	109.0(4)
C(39)-C(40)-H(40A)	109.9
C(35)-C(40)-H(40A)	109.9
C(39)-C(40)-H(40B)	109.9
C(35)-C(40)-H(40B)	109.9
H(40A)-C(40)-H(40B)	108.3
C(42)-C(41)-C(46)	109.6(4)
C(42)-C(41)-P(1)	115.8(3)
C(46)-C(41)-P(1)	114.3(3)
C(42)-C(41)-H(41)	105.4
C(46)-C(41)-H(41)	105.4
P(1)-C(41)-H(41)	105.4
C(41)-C(42)-C(43)	110.7(4)
C(41)-C(42)-H(42A)	109.5
C(43)-C(42)-H(42A)	109.5
C(41)-C(42)-H(42B)	109.5
C(43)-C(42)-H(42B)	109.5
H(42A)-C(42)-H(42B)	108.1
C(44)-C(43)-C(42)	110.7(4)
C(44)-C(43)-H(43A)	109.5
C(42)-C(43)-H(43A)	109.5
C(44)-C(43)-H(43B)	109.5
C(42)-C(43)-H(43B)	109.5
H(43A)-C(43)-H(43B)	108.1
C(45)-C(44)-C(43)	111.3(4)
C(45)-C(44)-H(44A)	109.4
C(43)-C(44)-H(44A)	109.4
C(45)-C(44)-H(44B)	109.4
C(43)-C(44)-H(44B)	109.4
H(44A)-C(44)-H(44B)	108.0
C(44)-C(45)-C(46)	112.0(4)
C(44)-C(45)-H(45A)	109.2
C(46)-C(45)-H(45A)	109.2
C(44)-C(45)-H(45B)	109.2
C(46)-C(45)-H(45B)	109.2
H(45A)-C(45)-H(45B)	107.9
C(41)-C(46)-C(45)	110.1(4)
C(41)-C(46)-H(46A)	109.6
C(45)-C(46)-H(46A)	109.6
C(41)-C(46)-H(46B)	109.6
C(45)-C(46)-H(46B)	109.6
H(46A)-C(46)-H(46B)	108.2
C(52)-C(47)-C(48)	109.0(4)
C(52)-C(47)-P(1)	113.2(3)

C(48)-C(47)-P(1)	119.5(3)
C(52)-C(47)-H(47)	104.5
C(48)-C(47)-H(47)	104.5
P(1)-C(47)-H(47)	104.5
C(47)-C(48)-C(49)	109.3(4)
C(47)-C(48)-H(48A)	109.8
C(49)-C(48)-H(48A)	109.8
C(47)-C(48)-H(48B)	109.8
C(49)-C(48)-H(48B)	109.8
H(48A)-C(48)-H(48B)	108.3
C(50)-C(49)-C(48)	112.0(4)
C(50)-C(49)-H(49A)	109.2
C(48)-C(49)-H(49A)	109.2
C(50)-C(49)-H(49B)	109.2
C(48)-C(49)-H(49B)	109.2
H(49A)-C(49)-H(49B)	107.9
C(49)-C(50)-C(51)	111.3(4)
C(49)-C(50)-H(50A)	109.4
C(51)-C(50)-H(50A)	109.4
C(49)-C(50)-H(50B)	109.4
C(51)-C(50)-H(50B)	109.4
H(50A)-C(50)-H(50B)	108.0
C(50)-C(51)-C(52)	109.4(4)
C(50)-C(51)-H(51A)	109.8
C(52)-C(51)-H(51A)	109.8
C(50)-C(51)-H(51B)	109.8
C(52)-C(51)-H(51B)	109.8
H(51A)-C(51)-H(51B)	108.2
C(47)-C(52)-C(51)	110.6(4)
C(47)-C(52)-H(52A)	109.5
C(51)-C(52)-H(52A)	109.5
C(47)-C(52)-H(52B)	109.5
C(51)-C(52)-H(52B)	109.5
H(52A)-C(52)-H(52B)	108.1
C(8)-N(1)-C(11)	127.7(3)
C(8)-N(1)-C(10)	114.2(3)
C(11)-N(1)-C(10)	117.7(3)
C(8)-N(2)-C(23)	128.7(3)
C(8)-N(2)-C(9)	113.6(3)
C(23)-N(2)-C(9)	117.4(3)
C(14)-N(3)-C(18)	121.3(3)
C(14)-N(3)-C(20)	120.4(3)
C(18)-N(3)-C(20)	117.9(3)
C(26)-N(4)-C(30)	121.0(3)
C(26)-N(4)-C(32)	121.7(3)
C(30)-N(4)-C(32)	117.1(3)
C(41)-P(1)-C(35)	102.4(2)
C(41)-P(1)-C(47)	111.1(2)
C(35)-P(1)-C(47)	101.6(2)
C(41)-P(1)-Ru(1)	116.00(14)
C(35)-P(1)-Ru(1)	110.71(14)
C(47)-P(1)-Ru(1)	113.43(14)
C(1)-Ru(1)-C(8)	97.53(16)
C(1)-Ru(1)-Cl(1)	103.19(13)
C(8)-Ru(1)-Cl(1)	90.81(10)
C(1)-Ru(1)-Cl(2)	86.90(13)
C(8)-Ru(1)-Cl(2)	88.39(10)
Cl(1)-Ru(1)-Cl(2)	169.89(4)
C(1)-Ru(1)-P(1)	99.89(13)
C(8)-Ru(1)-P(1)	161.80(11)
Cl(1)-Ru(1)-P(1)	90.34(4)
Cl(2)-Ru(1)-P(1)	87.31(4)

---

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for SL1a.  
The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  
 $-2 \pi^2 [ h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12} ]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	18(2)	24(2)	17(2)	-2(2)	1(2)	-9(2)
C(2)	27(2)	25(2)	17(2)	-7(2)	7(2)	-13(2)
C(3)	31(2)	34(3)	21(2)	-6(2)	3(2)	-11(2)
C(4)	45(3)	34(3)	30(3)	-17(2)	6(2)	-25(2)
C(5)	58(3)	25(3)	29(3)	-10(2)	-5(2)	-11(2)
C(6)	38(3)	25(3)	38(3)	-9(2)	3(2)	-4(2)
C(7)	28(2)	21(2)	26(2)	-6(2)	-4(2)	-5(2)
C(8)	11(2)	11(2)	17(2)	-3(2)	-5(2)	-1(2)
C(9)	30(2)	26(2)	18(2)	-14(2)	10(2)	-17(2)
C(10)	29(2)	24(2)	19(2)	-10(2)	7(2)	-15(2)
C(11)	17(2)	15(2)	16(2)	-7(2)	2(2)	-6(2)
C(12)	15(2)	15(2)	12(2)	-6(2)	4(2)	-5(2)
C(13)	22(2)	13(2)	21(2)	-8(2)	5(2)	-5(2)
C(14)	18(2)	18(2)	22(2)	-8(2)	3(2)	-10(2)
C(15)	11(2)	21(2)	23(2)	-8(2)	-3(2)	-2(2)
C(16)	18(2)	16(2)	14(2)	-4(2)	0(2)	-5(2)
C(17)	21(2)	18(2)	17(2)	-4(2)	-4(2)	-3(2)
C(18)	24(2)	21(2)	28(2)	-7(2)	1(2)	-13(2)
C(19)	31(3)	32(3)	44(3)	-19(2)	1(2)	-9(2)
C(20)	20(2)	27(2)	30(3)	-8(2)	0(2)	-11(2)
C(21)	24(2)	44(3)	34(3)	-10(2)	-6(2)	-9(2)
C(22)	19(2)	19(2)	29(2)	-12(2)	1(2)	-5(2)
C(23)	16(2)	16(2)	12(2)	-4(2)	6(2)	-9(2)
C(24)	17(2)	18(2)	13(2)	-6(2)	6(2)	-6(2)
C(25)	14(2)	19(2)	14(2)	-4(2)	1(2)	-7(2)
C(26)	18(2)	17(2)	12(2)	-5(2)	4(2)	-6(2)
C(27)	14(2)	12(2)	17(2)	-3(2)	1(2)	2(2)
C(28)	12(2)	18(2)	10(2)	-3(2)	2(2)	-5(2)
C(29)	17(2)	21(2)	23(2)	-3(2)	-4(2)	-6(2)
C(30)	28(2)	15(2)	25(2)	-9(2)	0(2)	-7(2)
C(31)	35(3)	21(2)	29(3)	-8(2)	-3(2)	-6(2)
C(32)	25(2)	23(2)	33(3)	-11(2)	-5(2)	-10(2)
C(33)	22(2)	33(3)	40(3)	0(2)	-2(2)	-10(2)
C(34)	14(2)	18(2)	35(3)	-8(2)	-1(2)	-3(2)
C(35)	24(2)	23(2)	22(2)	-4(2)	2(2)	-12(2)
C(36)	36(3)	30(3)	29(3)	-1(2)	-5(2)	-14(2)
C(37)	40(3)	38(3)	32(3)	-5(2)	-8(2)	-22(2)
C(38)	47(3)	37(3)	28(3)	-17(2)	13(2)	-29(2)
C(39)	33(3)	20(2)	44(3)	-10(2)	1(2)	-3(2)
C(40)	25(2)	24(2)	38(3)	-10(2)	-5(2)	-5(2)
C(41)	18(2)	33(3)	16(2)	-5(2)	-4(2)	1(2)
C(42)	40(3)	42(3)	24(3)	-2(2)	1(2)	-22(2)
C(43)	64(4)	44(3)	18(3)	10(2)	-10(2)	-29(3)
C(44)	46(3)	50(3)	28(3)	-6(2)	-14(2)	-15(3)
C(45)	37(3)	49(3)	29(3)	-12(2)	-7(2)	-19(2)
C(46)	35(3)	29(3)	25(2)	-3(2)	0(2)	-12(2)
C(47)	21(2)	28(2)	19(2)	-1(2)	1(2)	1(2)
C(48)	31(3)	25(3)	54(3)	-5(2)	13(2)	-9(2)
C(49)	25(3)	38(3)	79(4)	-9(3)	11(3)	-11(2)
C(50)	36(3)	31(3)	50(3)	-14(2)	14(2)	0(2)
C(51)	44(3)	29(3)	36(3)	-10(2)	5(2)	-3(2)
C(52)	30(3)	33(3)	35(3)	-8(2)	12(2)	-6(2)
Cl(1)	14(1)	31(1)	19(1)	-6(1)	-3(1)	-2(1)



Cl(2)	16(1)	22(1)	20(1)	-4(1)	-1(1)	-3(1)
N(1)	17(2)	15(2)	17(2)	-4(1)	2(1)	-9(1)
N(2)	16(2)	15(2)	19(2)	-8(1)	2(1)	-7(1)
N(3)	17(2)	20(2)	29(2)	-7(2)	-1(2)	-7(1)
N(4)	20(2)	16(2)	28(2)	-9(2)	0(2)	-8(1)
P(1)	20(1)	20(1)	21(1)	-4(1)	1(1)	-7(1)
Ru(1)	13(1)	13(1)	13(1)	-4(1)	1(1)	-5(1)

Table 5. Hydrogen coordinates (  $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for SL1a.

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	574	1230	1984	24
H(3)	20	29	1636	34
H(4)	516	-1559	1485	39
H(5)	2756	-2615	1706	44
H(6)	4496	-2144	2176	42
H(7)	4027	-587	2379	31
H(9A)	770	505	4930	26
H(9B)	-551	1442	4544	26
H(10A)	641	2517	4629	26
H(10B)	1996	1583	4966	26
H(13)	2790	5182	3132	22
H(15)	6023	2734	4037	22
H(17A)	4696	860	4053	23
H(17B)	4245	1075	4827	23
H(17C)	5770	1123	4511	23
H(18A)	4256	6040	2818	28
H(18B)	5737	6101	3062	28
H(19A)	4978	5864	4311	40
H(19B)	3493	5806	4065	40
H(19C)	3955	6845	3740	40
H(20A)	7474	4750	3191	30
H(20B)	7256	3636	3389	30
H(21A)	7029	3520	4672	42
H(21B)	7256	4633	4472	42
H(21C)	8505	3722	4374	42
H(22A)	191	4105	3572	25
H(22B)	559	4060	2742	25
H(22C)	592	5045	2949	25
H(25)	-2350	-168	3033	19
H(27)	1363	-2167	3862	19
H(29A)	2588	-790	4636	25
H(29B)	3248	-585	3819	25
H(29C)	3122	-1701	4294	25
H(30A)	908	-2984	3256	26
H(30B)	-319	-3353	3011	26
H(31A)	-954	-3922	4281	34
H(31B)	278	-3554	4526	34
H(31C)	644	-4469	4184	34
H(32A)	-2502	-2459	2849	30
H(32B)	-2795	-1262	2679	30
H(33A)	-3416	-1461	3940	41
H(33B)	-3121	-2660	4110	41
H(33C)	-4384	-1897	3550	41
H(34A)	-1459	1977	2698	27

H(34B)	-2052	1757	3531	27
H(34C)	-2799	1529	2899	27
H(35)	4483	3806	584	27
H(36A)	4559	3264	2193	39
H(36B)	5790	2771	1729	39
H(37A)	6307	4157	1992	43
H(37B)	6210	4374	1103	43
H(38A)	4088	5216	1980	39
H(38B)	4962	5838	1348	39
H(39A)	3833	5606	402	40
H(39B)	2666	6067	909	40
H(40A)	2096	4702	652	35
H(40B)	2326	4434	1541	35
H(41)	1449	3502	365	30
H(42A)	3562	2926	-616	43
H(42B)	3265	3963	-421	43
H(43A)	980	4514	-976	52
H(43B)	2092	4248	-1582	52
H(44A)	177	3546	-1550	50
H(44B)	1621	2678	-1343	50
H(45A)	-54	2174	-500	44
H(45B)	-367	3200	-292	44
H(46A)	1084	1872	668	36
H(46B)	2214	1624	64	36
H(47)	5612	1337	1440	31
H(48A)	6273	2665	481	47
H(48B)	5745	2284	-137	47
H(49A)	8178	1533	86	60
H(49B)	7953	1094	971	60
H(50A)	8267	-223	468	49
H(50B)	7045	437	-151	49
H(51A)	6643	-330	1433	46
H(51B)	6153	-724	812	46
H(52A)	4553	897	268	41
H(52B)	4206	425	1134	41

Table 6. Torsion angles [deg] for SL1a.

Ru(1)-C(1)-C(2)-C(7)	4.7(7)
Ru(1)-C(1)-C(2)-C(3)	-173.8(3)
C(7)-C(2)-C(3)-C(4)	-0.1(6)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	178.5(4)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	-1.9(7)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	2.5(7)
C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	-1.2(7)
C(5)-C(6)-C(7)-C(2)	-0.7(7)
C(3)-C(2)-C(7)-C(6)	1.3(6)
C(1)-C(2)-C(7)-C(6)	-177.1(4)
N(2)-C(9)-C(10)-N(1)	3.3(4)
C(16)-C(11)-C(12)-C(13)	3.8(6)
N(1)-C(11)-C(12)-C(13)	172.7(3)
C(16)-C(11)-C(12)-C(22)	-174.9(4)
N(1)-C(11)-C(12)-C(22)	-5.9(6)
C(11)-C(12)-C(13)-C(14)	1.7(6)
C(22)-C(12)-C(13)-C(14)	-179.6(4)
C(12)-C(13)-C(14)-N(3)	173.7(4)
C(12)-C(13)-C(14)-C(15)	-5.3(6)
N(3)-C(14)-C(15)-C(16)	-175.4(4)
C(13)-C(14)-C(15)-C(16)	3.6(6)

C(14)-C(15)-C(16)-C(11)	1.6(6)
C(14)-C(15)-C(16)-C(17)	-174.6(4)
C(12)-C(11)-C(16)-C(15)	-5.4(6)
N(1)-C(11)-C(16)-C(15)	-174.5(4)
C(12)-C(11)-C(16)-C(17)	170.7(4)
N(1)-C(11)-C(16)-C(17)	1.6(6)
C(28)-C(23)-C(24)-C(25)	-2.1(5)
N(2)-C(23)-C(24)-C(25)	-173.1(3)
C(28)-C(23)-C(24)-C(34)	178.5(4)
N(2)-C(23)-C(24)-C(34)	7.5(5)
C(23)-C(24)-C(25)-C(26)	-1.2(6)
C(34)-C(24)-C(25)-C(26)	178.3(4)
C(24)-C(25)-C(26)-N(4)	-175.4(4)
C(24)-C(25)-C(26)-C(27)	3.2(6)
N(4)-C(26)-C(27)-C(28)	176.5(4)
C(25)-C(26)-C(27)-C(28)	-2.0(6)
C(26)-C(27)-C(28)-C(23)	-1.1(6)
C(26)-C(27)-C(28)-C(29)	179.2(4)
C(24)-C(23)-C(28)-C(27)	3.2(5)
N(2)-C(23)-C(28)-C(27)	174.3(3)
C(24)-C(23)-C(28)-C(29)	-177.1(4)
N(2)-C(23)-C(28)-C(29)	-6.1(5)
C(40)-C(35)-C(36)-C(37)	-60.9(5)
P(1)-C(35)-C(36)-C(37)	169.7(3)
C(35)-C(36)-C(37)-C(38)	56.4(5)
C(36)-C(37)-C(38)-C(39)	-53.1(5)
C(37)-C(38)-C(39)-C(40)	53.9(5)
C(38)-C(39)-C(40)-C(35)	-57.7(5)
C(36)-C(35)-C(40)-C(39)	61.1(5)
P(1)-C(35)-C(40)-C(39)	-171.8(3)
C(46)-C(41)-C(42)-C(43)	57.6(5)
P(1)-C(41)-C(42)-C(43)	-171.4(4)
C(41)-C(42)-C(43)-C(44)	-56.9(6)
C(42)-C(43)-C(44)-C(45)	55.8(6)
C(43)-C(44)-C(45)-C(46)	-56.3(6)
C(42)-C(41)-C(46)-C(45)	-57.1(5)
P(1)-C(41)-C(46)-C(45)	171.1(3)
C(44)-C(45)-C(46)-C(41)	57.0(6)
C(52)-C(47)-C(48)-C(49)	-58.8(6)
P(1)-C(47)-C(48)-C(49)	168.9(4)
C(47)-C(48)-C(49)-C(50)	55.8(6)
C(48)-C(49)-C(50)-C(51)	-54.9(6)
C(49)-C(50)-C(51)-C(52)	55.8(6)
C(48)-C(47)-C(52)-C(51)	62.0(5)
P(1)-C(47)-C(52)-C(51)	-162.5(3)
C(50)-C(51)-C(52)-C(47)	-60.2(5)
N(2)-C(8)-N(1)-C(11)	174.4(3)
Ru(1)-C(8)-N(1)-C(11)	-9.7(5)
N(2)-C(8)-N(1)-C(10)	2.8(4)
Ru(1)-C(8)-N(1)-C(10)	178.7(3)
C(16)-C(11)-N(1)-C(8)	-90.5(5)
C(12)-C(11)-N(1)-C(8)	100.3(5)
C(16)-C(11)-N(1)-C(10)	80.8(5)
C(12)-C(11)-N(1)-C(10)	-88.3(4)
C(9)-C(10)-N(1)-C(8)	-4.0(4)
C(9)-C(10)-N(1)-C(11)	-176.5(3)
N(1)-C(8)-N(2)-C(23)	-173.1(3)
Ru(1)-C(8)-N(2)-C(23)	11.3(6)
N(1)-C(8)-N(2)-C(9)	-0.3(4)
Ru(1)-C(8)-N(2)-C(9)	-175.9(3)
C(28)-C(23)-N(2)-C(8)	85.7(5)
C(24)-C(23)-N(2)-C(8)	-103.3(4)
C(28)-C(23)-N(2)-C(9)	-87.0(4)

C(24)-C(23)-N(2)-C(9)	84.1(4)
C(10)-C(9)-N(2)-C(8)	-2.1(4)
C(10)-C(9)-N(2)-C(23)	171.6(3)
C(15)-C(14)-N(3)-C(18)	-164.7(4)
C(13)-C(14)-N(3)-C(18)	16.2(6)
C(15)-C(14)-N(3)-C(20)	7.6(6)
C(13)-C(14)-N(3)-C(20)	-171.4(4)
C(19)-C(18)-N(3)-C(14)	70.1(5)
C(19)-C(18)-N(3)-C(20)	-102.4(4)
C(21)-C(20)-N(3)-C(14)	-86.6(5)
C(21)-C(20)-N(3)-C(18)	86.0(5)
C(27)-C(26)-N(4)-C(30)	-5.4(6)
C(25)-C(26)-N(4)-C(30)	173.1(4)
C(27)-C(26)-N(4)-C(32)	168.5(4)
C(25)-C(26)-N(4)-C(32)	-13.0(6)
C(31)-C(30)-N(4)-C(26)	88.8(5)
C(31)-C(30)-N(4)-C(32)	-85.4(5)
C(33)-C(32)-N(4)-C(26)	-74.7(5)
C(33)-C(32)-N(4)-C(30)	99.4(4)
C(42)-C(41)-P(1)-C(35)	55.0(4)
C(46)-C(41)-P(1)-C(35)	-176.2(3)
C(42)-C(41)-P(1)-C(47)	-52.8(4)
C(46)-C(41)-P(1)-C(47)	76.0(4)
C(42)-C(41)-P(1)-Ru(1)	175.7(3)
C(46)-C(41)-P(1)-Ru(1)	-55.5(4)
C(40)-C(35)-P(1)-C(41)	55.9(4)
C(36)-C(35)-P(1)-C(41)	-178.5(3)
C(40)-C(35)-P(1)-C(47)	170.8(3)
C(36)-C(35)-P(1)-C(47)	-63.6(4)
C(40)-C(35)-P(1)-Ru(1)	-68.4(3)
C(36)-C(35)-P(1)-Ru(1)	57.2(3)
C(52)-C(47)-P(1)-C(41)	-60.1(4)
C(48)-C(47)-P(1)-C(41)	70.4(4)
C(52)-C(47)-P(1)-C(35)	-168.4(3)
C(48)-C(47)-P(1)-C(35)	-38.0(4)
C(52)-C(47)-P(1)-Ru(1)	72.7(3)
C(48)-C(47)-P(1)-Ru(1)	-156.8(3)
C(2)-C(1)-Ru(1)-C(8)	-104.9(4)
C(2)-C(1)-Ru(1)-Cl(1)	-12.3(4)
C(2)-C(1)-Ru(1)-Cl(2)	167.2(4)
C(2)-C(1)-Ru(1)-P(1)	80.4(4)
N(2)-C(8)-Ru(1)-C(1)	0.0(4)
N(1)-C(8)-Ru(1)-C(1)	-175.0(3)
N(2)-C(8)-Ru(1)-Cl(1)	-103.5(3)
N(1)-C(8)-Ru(1)-Cl(1)	81.6(3)
N(2)-C(8)-Ru(1)-Cl(2)	86.6(3)
N(1)-C(8)-Ru(1)-Cl(2)	-88.3(3)
N(2)-C(8)-Ru(1)-P(1)	163.0(2)
N(1)-C(8)-Ru(1)-P(1)	-12.0(6)
C(41)-P(1)-Ru(1)-C(1)	49.2(2)
C(35)-P(1)-Ru(1)-C(1)	165.29(19)
C(47)-P(1)-Ru(1)-C(1)	-81.2(2)
C(41)-P(1)-Ru(1)-C(8)	-113.8(4)
C(35)-P(1)-Ru(1)-C(8)	2.4(4)
C(47)-P(1)-Ru(1)-C(8)	115.8(4)
C(41)-P(1)-Ru(1)-Cl(1)	152.62(17)
C(35)-P(1)-Ru(1)-Cl(1)	-91.25(15)
C(47)-P(1)-Ru(1)-Cl(1)	22.23(17)
C(41)-P(1)-Ru(1)-Cl(2)	-37.22(17)
C(35)-P(1)-Ru(1)-Cl(2)	78.91(15)
C(47)-P(1)-Ru(1)-Cl(2)	-167.60(17)

---

- [1] Transition Metals for Organic Synthesis (eds. M. Beller, C. Bolm), Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.
- [2] K.C. Nicolaou, P. G. Bulger, D. Sarlah, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 4564.
- [3] M. R. Buchmeiser, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1565.
- [4] R. H. Grubbs, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3845.
- [5] R. R. Schrock, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3832.
- [6] Y. Chauvin, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3825.
- [7] von griechisch *metáthesis* = Umstellung
- [8] Handbook of Metathesis (ed. R. H. Grubbs), Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.
- [9] Z. Yang, Y. He, D. Vourloumis, H. Vallberg, K. C. Nicolaou, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 170.
- [10] H. E. Blackwell, D. J. O'Leary, A. K. Chatterjee, R. A. Washenfelder, D. A. Bussmann, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 58.
- [11] S. J. Connon, S. Blechert, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1944.
- [12] A. K. Chatterjee, F. D. Toaste, T.-L. Choi, R. H. Grubbs, *Adv. Synth. Cat.* **2002**, *344*, 634.
- [13] R. F. Ohm, *Chemtech* **1980**, 183.
- [14] A. Fürstner, G. Seidel, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1758.
- [15] A. Kinoshita, N. Sakakibara, M. Mori, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12388.
- [16] A. W. Anderson, M. G. Merckling (du Pont de Nemours & Co.), US2721189, **1955**.
- [17] N. Calderon, H. Y. Chen, K. W. Scott, *Tetrahedron Lett.* **1967**, *34*, 3327.
- [18] N. Calderon, *Acc. Chem. Res.* **1972**, *5*, 127.
- [19] R. R. Schrock, *J. Mol. Cat. A* **2004**, *213*, 21.
- [20] T. M. Trnka, R. H. Grubbs, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 18.
- [21] M. Scholl, T. M. Trnka, J. P. Morgan, R. H. Grubbs, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 2247.
- [22] M. Scholl, S. Ding, C. W. Lee, R. H. Grubbs, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 953.
- [23] S. B. Garber, J. S. Kingsbury, B. L. Gray, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8168.
- [24] A. Michrowska, R. Bujok, S. Harutyunyan, F. Sashuk, G. Dolgonos, K. Grela, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9318.
- [25] H. Wakamatsu, S. Blechert, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2509.
- [26] R. R. Schrock, A. H. Hoveyda, *Angew. Chem.* **2003**, *225*, 4740.
- [27] T. J. Seiders, D. W. Ward, R. H. Grubbs, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 3225.
- [28] J. J. Van Veldhuizen, S. B. Garber, J. S. Kingsbury, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem.*

Soc. **2002**, 124, 4954.

- [29] D. G. Gillingham, A. H. Hoveyda, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 3934.
- [30] J. L. Herrison, Y. Chauvin, *Makromol. Chem.* **1971**, 141, 161.
- [31] P. E. Romero, W. E. Piers, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 1698.
- [32] M. S. Sanford, M. Ulman, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 749.
- [33] J. A. Tallarico, P. J. Bonitatebus, M. L. Snapper, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 7157.
- [34] M. S. Sanford, J. A. Love, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 6543.
- [35] B. Straub, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 6132.
- [36] *N-Heterocyclic Carbenes in Transition Metal Catalysis*, (ed. F. Glorius), Springer-Verlag, Berlin **2007**.
- [37] H.-W. Wanzlick, H.-J. Schönherr, *Angew. Chem.* **1968**, 80, 154.
- [38] K. Öfele, *J. Organomet. Chem.* **1968**, 12, P42.
- [39] A. J. Arduengo III, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 361.
- [40] A. J. Arduengo III, *Acc. Chem. Res.* **1999**, 32, 913.
- [41] W. A. Herrmann, C. Köcher, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2256.
- [42] W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 1342.
- [43] N. Marion, S. Diez-Gonzalez, S. P. Nolan, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 3046.
- [44] G. D. Frey, V. Lavallo, B. Donnadieu, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Science* **2007**, 316, 439.
- [45] A. J. Arduengo III, R. Krafczyk, R. Schmutzler, *Tetrahedron* **1999**, 55, 14523.
- [46] W. A. Herrmann, C. Köcher, L. J. Gooßen, G. R. J. Artus, *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 1627.
- [47] M. K. Denk, A. Thadani, K. Hatano, A. J. Lough, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2719.
- [48] D. Enders, K. Breuer, J. Raabe, J. Runsink, J. H. Teles, J.-P. Melder, S. Brode, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1119.
- [49] G. W. Nyce, S. Csihony, R. M. Waymouth, J. L. Hedrick, *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 4073.
- [50] W. Strohmeier, F. J. Müller, *Chem. Ber.* **1967**, 100, 2812.
- [51] C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, 77, 313.
- [52] R. Dorta, E. D. Stevens, N. M. Scott, C. Costabile, L. Cavallo, C. D. Hoff, S. P. Nolan, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 2485.
- [53] z.B.: A. C. Hillier, H. M. Lee, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *Organometallics* **2001**, 20, 4246.
- [54] A. R. Chianese, X. Li, M. C. Janzen, J. W. Faller, R. H. Crabtree, *Organometallics*

**2003**, 22, 1663.

- [55] A. R. Chianese, A. Kovacevic, B. M. Zeglis, J. W. Faller, R. H. Crabtree, *Organometallics* **2004**, 23, 2462.
- [56] W. A. Herrmann, J. Schütz, G. D. Frey, E. Herdtweck, *Organometallics* **2006**, 25, 2437
- [57] A. Fürstner, M. Alcarazo, H. Krause, C. W. Lehmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, ASAP Article, DOI: 10.1021/ja076028t.
- [58] H. G. Raubenheimer, Y. Stander, E. K. Marais, C. Thompson, G. J. Kruger, S. Cronje, M. Deetlefs, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 590, 158.
- [59] M.-T. Lee, C.-H. Hu, *Organometallics* **2004**, 23, 976.
- [60] W. A. Herrmann, L. J. Gooßen, C. Köcher, G. R. J. Artus, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 2980.
- [61] M. Süßner, H. Plenio, *Chem. Comm.* **2005**, 5417.
- [62] J.A.Love, M. S. Sanford, M.W. Day, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 10103.
- [63] A. Fürstner, L. Ackermann, B. Gabor, R. Goddard, C. W. Lehmann, R. Mynott, F. Stelzer, O. R. Thiel, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 3236.
- [64] N. Ledoux, B. Allaert, S. Pattyn, H. Vander Mierde, C. Vercaemst, F. Verpoort, *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 4654:
- [65] K. Vehlow, S. Maechling, S. Blechert, *Organometallics* **2006**, 25, 25.
- [66] A. J. Arduengo III, R. Krafczyk, R. Schmutzler, *Tetrahedron* **1999**, 55, 14523.
- [67] F. Y. Kwong, S. L. Buchwald, *Org. Lett.* **2002**, 4, 3517.
- [68] Valkanas, G. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1963**, 5554.
- [69] Diplomarbeit S. Leuthäuser, TU Darmstadt **2003**.
- [70] B. Rhodes, J. C. W. Chien, J. S. Wood, A. Chandrasekaran, M. D. Rausch, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 625, 95.
- [71] R. Appel, *Angew. Chem.* **1975**, 24, 863.
- [72] K. Denk, P. Sirsch, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 649, 219.
- [73] A. R. Chianese, X. Li, M. C. Janzen, J. W. Faller, R. H. Crabtree, *Organometallics* **2003**, 22, 1663.
- [74] C. Hansch, A. Leo, R. W. Taft, *Chem. Rev.* **1991**, 91, 165.
- [75] J. Heinze, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 823.
- [76] J. G. Osteryoung, R. A. Osteryoung, *Analytical Chemistry* **1985**, 57, 101A.
- [77] L. Ramaley, M. S. Krause, Jr., *Analytical Chemistry* **1969**, 41, 1362.
- [78] M. S. Krause, Jr., L. Ramaley, *Analytical Chemistry* **1969**, 41, 1365.

- [79] T. Ritter, A. Hejl, A. G. Wenzel, T. W. Funk, R. H. Grubbs, *Organometallics* **2006**, 25, 5740.
- [80] a) A. Fürstner, L. Ackermann, B. Gabor, R. Goddard, C. W. Lehmann, R. Mynott, F. Stelzer, O. R. Thiel, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 3236; b) C. W. Bielawski, R. H. Grubbs, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 3025.
- [81] H. Kessler, *Angew. Chem.* **1970**, 82, 237.
- [82] J. W. Faller, P. P. Fontaine, *J. Organomet. Chem.* **2006**, 291, 5798.
- [83] G. C. Vougioukalakis, R. H. Grubbs, *Organometallics* **2007**, 26, 2469.
- [84] D. R. Anderson, V. Lavallo, D. J. O'Leary, G. Bertrand, R. H. Grubbs, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 7400.
- [85] C. H. Bushweller, P. E. Stevenson, J. Golini, J. W. O'Neil, *J. Phys. Chem.* **1970**, 74, 1155.
- [86] "WINDNMR," H. J. Reich, *J. Chem. Ed. Software* **1996**, 3D, 2.  
<http://www.chem.wisc.edu/areas/reich/plt/windnmr.htm>.
- [87] H. Fribohn, *Ein- und Zweidimensionale NMR-Spektroskopie. Eine Einführung*. Wiley-VCH, 4. Auflage, **2006**.
- [88] S. Leuthäuser, C. M. Thiele, V. Schmidts, H. Plenio, *manuscript in preparation*.
- [89] A. Fürstner, L. Ackermann, B. Gabor, R. Goddard, C. W. Lehmann, R. Mynott, F. Stelzer, O. R. Thiel, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 3236.
- [90] C. Six, K. Beck, A. Wegner, W. Leitner, *Organometallics* **2000**, 19, 4639.
- [91] Y. Kubo, K. Yoshida, M. Ada, S. Nakamura, S. Maeda, *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, **113**, 2868.
- [92] P. F. Ranken, B. G. McKinnie, *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 2985.
- [93] Z. L. Lu, A. Mayr, K. K. Cheung, *Inorg. Chim. Acta* **1999**, 284, 205.
- [94] B. M. Wepster, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas Bel.* **1954**, 74, 809.
- [95] B. Rhodes, J. C. W. Chien, J. S. Wood, A. Chandrasekaran, M. D. Rausch, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 625, 95.
- [96] J. Choudhury, S. Podder, S. Roy, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 6162.
- [97] I. Kownacki, M. Kubicki, B. Marciniak, *Inorg. Chim. Acta* **2002**, 334, 301.
- [98] R. Dorta, R. A. Kelly III, S. P. Nolan, *Adv. Synth. Cat.* **2004**, 346, 917.
- [99] S. Varray, R. Lazaro, J. Martinez, F. Lamaty, *Organometallics* **2003**, 22, 2426.
- [100] A. Kim, J. H. Hong, *Arch. Pharm. Chem. Life Sci.* **2005**, 338, 522–527
- [101] L. Jafarpour, A. C. Hillier, S. P. Nolan, *Organometallics* **2002**, 21, 442.
- [102] J. O. Krause, O. Nuyken, K. Wurst, M. R. Buchmeiser, *Chem. Eur. J.* **2004**,



10, 777.

- [103] S. B. Garber, J. S. Kingsbury, B. L. Gray, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 8168.
- [104] F. Y. Kwong, S. L. Buchwald, *Org. Lett.* **2002**, 4, 3517.
- [105] Valkanas, G. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1963**, 5554.



Steffen Leuthäuser  
Im Eichfeld 21  
64589 Stockstadt

Darmstadt, den 05.11.07

### Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit an Eides statt, dass ich meine Dissertation selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Steffen Leuthäuser



Steffen Leuthäuser  
Im Eichfeld 21  
64589 Stockstadt

Darmstadt, den 05.11.07

### Erklärung

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

Steffen Leuthäuser



---

## Lebenslauf

---

### Persönliche Daten

---

**Name, Vorname** Leuthäuser, Steffen  
**Adresse** Im Eichfeld 21  
64589 Stockstadt  
**Geburtsdatum /-ort** 18.03.1977 Groß-Gerau  
**Familienstand** ledig

---

### Promotion

---

**11/03 – 10/07** Promotion im Eduard-Zintl-Institut für Anorganische und  
Physikalische Chemie, Arbeitskreis Prof. Dr. H. Plenio, TU Darmstadt  
„Donoreigenschaften elektronisch variiertes N-Heterocyclischer  
Carbene“  
**11/07** Abgabe der Dissertation  
**12/07** voraussichtlicher Abschluss der Promotion (Dr.-Ing.)

---

### Studium

---

**10/03** Diplom an der TU Darmstadt (Dipl.-Ing.)  
Gesamtnote „sehr gut“  
**03/03 – 10/03** Diplomarbeit im Eduard-Zintl-Institut für Anorganische und  
Physikalische Chemie, Arbeitskreis Prof. Dr. H. Plenio, TU Darmstadt  
**10/98 – 03/03** Studium Chemie TU Darmstadt  
**04/98 – 10/98** Studium Physik TU Darmstadt

---

### Wehr-/Ersatzdienst

---

**09/96 – 10/97** Zivildienst im Rettungsdienst DRK Groß-Gerau  
Ausbildung zum Rettungssanitäter

---

### Schulausbildung

---

**06/96** Abitur  
**08/89 – 06/96** Gymnasium Gernsheim  
**08/87 – 06/89** Johannes-Gutenberg-Schule Gernsheim  
**08/83 – 06/87** Grundschule Stockstadt

Darmstadt, den 05.11.07

